

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Orgánica**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de las reacciones de polimerización fotoiniciada de  
monómeros (MET)acrílicos en matrices poliméricas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Jorge Serrano Erlanz**

DIRECTORES:

**José Luis Mateo López**  
**Paula Bosch Sarobe**

**Madrid, 2015**

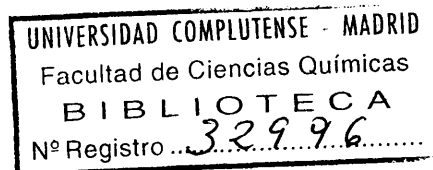
Jorge Serrano Erlanz

**ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN  
FOTOINICIADA DE MONÓMEROS (MET)ACRÍlicos EN  
MATRICES POLIMÉRICAS.**

Directores:

Dr. José Luis Mateo López  
Profesor de Investigación (C.S.I.C.)

Dra. Paula Bosch Sarobe  
Colaborador Científico (C.S.I.C.)



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Orgánica

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS (C.S.I.C.)  
Madrid, 1998

*A Merche*

*En primer lugar, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a los Dres. José Luis Mateo y Paula Bosch por haberme dado la oportunidad de realizar este Trabajo en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del C.S.I.C. Por la dedicación, apoyo e interés que siempre me han demostrado. En especial, quiero dar las gracias a la Dra. Paula Bosch por todo el tiempo que me ha dedicado, por todo lo que he aprendido de ella y por su amistad.*

*También quiero agradecer al Dr. Julio Guzmán su colaboración y amabilidad, a los Dres. Carlos Sieiro y Paloma Calle de la Universidad Autónoma de Madrid su ayuda y disponibilidad en todo momento, al Dr. Jesús Jiménez Barbero sus interesantes explicaciones y el tiempo empleado y al Dr. Diego Armesto de la Universidad Complutense de Madrid el haber aceptado ser el tutor de esta tesis.*

*A D. Sabino Moñivas por el esmero puesto en la realización de los portamuestras y piezas empleadas en este Trabajo, haciendo extensivo este agradecimiento a todo el personal del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros por haber hecho mi estancia en este centro sumamente agradable.*

*Y, por supuesto, dar las gracias de una manera especial a todos los que forman parte del laboratorio de Fotoquímica de Polímeros:*

*A los Dres. Carmen Peinado, Fernando Catalina y Roberto Sastre, por todas sus enseñanzas, consejos y ayuda desinteresada, y porque desde el principio han conseguido que todos nos encontremos a gusto en el laboratorio. Y a la Dra. Natalia Davidenko, por su simpatía.*

*A Gloria Bartolomé y Pepita Ríos por su afecto y siempre agradable compañía.*

*A mis “viejas” compañeras y, sin embargo, amigas: Asun, María, Miriam, Olga, Sonia y Teresa, por todos los buenos momentos que hemos pasado juntos, por toda la ayuda que me habéis prestado desinteresadamente y por vuestra alegría.*

*A mis “nuevos” compañeros: Almudena, José Manuel, Quique y Raúl, siempre dispuestos a echar una mano y a colaborar en todo. No quiero olvidarme de todos los que pasaron por el laboratorio y con los que compartí momentos muy agradables: Rosa, Gloria, Rosa Pilar, Paco y Javier. A Juanan y Jose, por nuestras conversaciones y por el apoyo moral.*

*A mis padres y hermanos, a mis suegros y a toda mi familia, porque siempre han estado ahí cuando los he necesitado y me han respaldado sin condiciones. A mis amigos de siempre: Quique, Alberto, Ana, Javier, M<sup>a</sup> Carmen, Inés, Geno, Víctor y Raquel.*

*Y a la persona a la que está dedicada esta tesis, a Merche, porque sin ti no hubiera podido llegar hasta aquí. Por tu enorme comprensión, por tu paciencia, por tus ánimos constantes y por estar siempre a mi lado. Porque en ningún momento has dejado de creer en mí y, sobre todo, por compartir tu vida conmigo.*

## ÍNDICE

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

<b>I.1. Consideraciones generales.</b>	<b>2</b>
I.1.1.    Sistemas formadores de imagen	4
I.1.2.    Recubrimientos	5
I.1.3.    Ventajas de los sistemas poliméricos fotosensibles	6
<b>I.2. Objetivos y contenido del trabajo.</b>	<b>8</b>

## **CAPÍTULO II**

### **ANTECEDENTES**

<b>II.1. Fotoiniciadores de polimerización.</b>	<b>12</b>
II.1.1.    Fotoiniciadores de fragmentación. Tipo I.	15
II.1.2.    Fotoiniciadores de mecanismo bimolecular. Tipo II.	18
<b>II.2. Polimerización radical fotoiniciada. Cinética en disolución.</b>	<b>20</b>
<b>II.3. Polimerizaciones fotoiniciadas en bloque y en medios poliméricos.</b>	
II.3.1.    Fotopolimerización en bloque.	24
II.3.2.    Fotopolimerización en matrices poliméricas.	28

## **CAPÍTULO III**

### **1-HEPTENO, 3-HEPTENOS Y CUMENO COMO COMPUESTOS MODELOS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE SBS.**

<b>III.1. Introducción.</b>	<b>31</b>
<b>III.2. Rendimientos cuánticos de la fotorreacción en los sistemas modelo.</b>	
III.2.1.    Benzofenona (BP).	33
III.2.2.    2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA).	35
<b>III.3. Análisis del mecanismo y de los productos de la fotorreacción.</b>	
III.3.1.    Benzofenona (BP).	36
III.3.2.    2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA).	40

## CAPÍTULO IV

### FOTOENTRECruzAMIENTO DE MATRICES POLIMÉRICAS EN PRESENCIA DE FOTOINICIADORES DE POLIMERIZACIÓN.

IV.1.	Introducción.	47
IV.2.	Estudio del entrecruzamiento por FT-IR.	48
IV.3.	Transporte de disolventes a través de los sistemas entrecruzados SBS-DMPA.	
IV.3.1.	Introducción.	51
IV.3.2.	Comportamiento de absorción.	53
	IV.3.2.1. <i>Efecto del disolvente.</i>	56
IV.3.3.	Mecanismo de transporte.	57
IV.3.4.	Difusión, solubilidad y permeabilidad.	60
	IV.3.4.1. <i>Efecto de la temperatura.</i>	63
IV.3.5.	Parámetros cinéticos y termodinámicos.	65
IV.3.6.	Parámetros de hinchamiento.	70

## CAPÍTULO V

### POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS METACRÍLICOS EN MATRICES POLIMÉRICAS.

V.1.	Introducción.	
V.1.1.	La fotocalorimetría diferencial de barrido aplicada al estudio de la polimerización fotoiniciada.	74
V.1.2.	Polimerización fotoiniciada. Aspectos cinéticos.	77
V.1.3.	Cálculo de las constantes cinéticas $k_p$ y $k_t$ .	78
V.2.	Polimerización fotoiniciada de EHMA y EGDMA en matrices poliméricas.	81

## CAPÍTULO VI

### ESTUDIO POR RSE DE LAS POLIMERIZACIONES FOTOINICIADAS DE MONÓMEROS (MET)ACRÍLICOS EN MATRICES POLIMÉRICAS.

<b>VI.1. Introducción. Conceptos generales.</b>	89
VI.1.1.    Principios generales de la espectroscopía de RSE.	91
<b>VI.2. Reacciones bajo irradiación.</b>	
VI.2.1.    Identificación de radicales.	
VI.2.1.1. <i>Sistemas polímero-fotoiniciador.</i>	96
VI.2.1.2. <i>Sistemas polímero-fotoiniciador-monómero monofuncional.</i>	98
VI.2.1.3. <i>Sistemas polímero-fotoiniciador-monómero difuncional.</i>	103
VI.2.2.    Análisis cinético de la polimerización fotoiniciada.	105
<b>VI.3. Reacciones en la oscuridad (proceso de post-polimerización).</b>	
VI.3.1.    Monometacrilatos.	110
VI.3.2.    Dimetacrilatos.	116

## CAPÍTULO VII

### PARTE EXPERIMENTAL

<b>VII.1. Preparación de las muestras.</b>	123
<b>VII.2. Sistemas de irradiación.</b>	
VII.2.1.    Determinación de los rendimientos cuánticos de fotorreducción y fotofragmentación.	124
VII.2.2.    Irradiaciones semipreparativas en disolución.	126
<b>VII.3. Estudio fotocalorimétrico.</b>	
VII.3.1.    Fotocalorimetría diferencial de barrido.	127
<b>VII.4. Resonancia de spin electrónico (RSE).</b>	129
<b>VII.5. Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).</b>	132



<b>VII.6. Cromatografía de gases-espectroscopía de masas (CG-EM).</b>	133
<b>VII.7. Hinchamiento.</b>	134
<b>VII.8. Materiales.</b>	135
 <b>CAPÍTULO VIII</b>	
<b>CONCLUSIONES</b>	138
 <b>BIBLIOGRAFÍA</b>	142

## ***Lista de Símbolos y Abreviaturas.***

$A$ ( <i>Abs.</i> )	absorbancia
$[B]$	concentración de la matriz
$c$	concentración
$D$	coeficiente de difusión
$D_0$	factor preexponencial
$d_p$	densidad del polímero
$d_s$	densidad del disolvente
$E_a$	energía de activación
$f$	funcionalidad de entrecruzamientos
$g$	factor $g$ de RSE
$h$	espesor de las muestras
$hfc$	constante hiperfina de acoplamiento
$h_0$	intensidad de la señal de RSE a tiempo cero
$H_{teor}$	calor teórico de polimerización
$I_a$	intensidad de luz absorbida
$I_0$	intensidad de luz incidente
$k$	constante del proceso de transporte de disolvente
$k_i$	constante de velocidad de iniciación
$k_p$	constante de velocidad de propagación
$k_{red}$	constante del proceso de fotorreducción
$K_S$	constante termodinámica de solubilidad
$k_t$	constante de velocidad de terminación
$k_{tr}$	constante del proceso de transferencia
$l$	camino de la absorción (paso óptico)
$[M]$	concentración de monómero
$\bar{M}_c$	peso molecular entre puntos de entrecruzamiento
$M_0$	peso en gramos de la muestra antes de hinchar
$M_{CHCl_3}$	peso en gramos de $CHCl_3$ absorbido
$M_{eq}$	peso en gramos de la muestra en el equilibrio de hinchamiento

$M_f$	peso en gramos de la muestra después de eliminar el disolvente
$\bar{M}_n$	peso molecular promedio en número
$\bar{M}_w$	peso molecular promedio en peso
$n$	exponente del tipo mecanismo de transporte
$P$	coeficiente de permeabilidad
$Q_{eq}$	moles de disolvente absorbido en el equilibrio por 100 g de polímero
$Q_t$	moles de disolvente absorbido a tiempo $t$ por 100 g de polímero
$[R\cdot]$	concentración de radicales
$R_i$	velocidad de iniciación
$R_p$	velocidad de polimerización
$R_t$	velocidad de terminación
$S$	coeficiente de absorción (solubilidad)
$t$	tiempo
$t_{ret}$	tiempo de retención
$T_g$	temperatura de transición vítrea
$v_r$	fracción en volumen de polímero entrecruzado en el gel hinchado
$v_{rel}$	velocidad relativa
$v_S$	volumen molar

$\alpha$	coeficiente de hinchamiento
$\varepsilon$	coeficiente de absorción molar
$\nu$	frecuencia
$\nu$	densidad de entrecruzamiento
$\phi_f$	rendimiento cuántico de fragmentación
$\phi_i$	rendimiento cuántico de iniciación
$\phi_m$	rendimiento cuántico de polimerización
$\phi_r$	rendimiento cuántico de fotorreducción
$\theta$	pendiente de las curvas de absorción
$\chi$	parámetro de interacción polímero-disolvente
$\tau$	tiempo de vida media

BA	acrilato de butilo
BMA	metacrilato de butilo
BP	benzofenona
CHX	ciclohexano
CT	complejo de transferencia de carga
DSC	calorimetría diferencial de barrido (“differential scanning calorimetry”)
CG-MS	cromatografía de gases-espectrometría de masas
DMPA	2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (Irgacure 651 <sup>®</sup> )
EB	haz de electrones (“electron beam”)
EGDMA	etilenglicol dimetacrilato
EHMA	2-etil hexilmetacrilato
ENDOR	resonancia doble nuclear electrónica (“electron nuclear double resonance”)
FI	fotoiniciador
FT-IR	espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HDDA	1,6-hexanodioldiacrilato
HDDMA	1,6-hexanodiol dimetacrilato
LA	dodecil acrilato (acrilato de laurilo)
LMA	dodecil metacrilato (metacrilato de laurilo)
M <sup>+</sup>	ión molecular
PB	polibutadieno
PEHMA	poli-2-etilhexil metacrilato
PMMA	polimetilmetacrilato
PS	poliestireno
PU	poliuretano
PVC	policloruro de vinilo
RSE	resonancia de spin electrónico
SBS	copolímero de bloque estireno-butadieno-estireno
UV	ultravioleta

# **CAPÍTULO I**

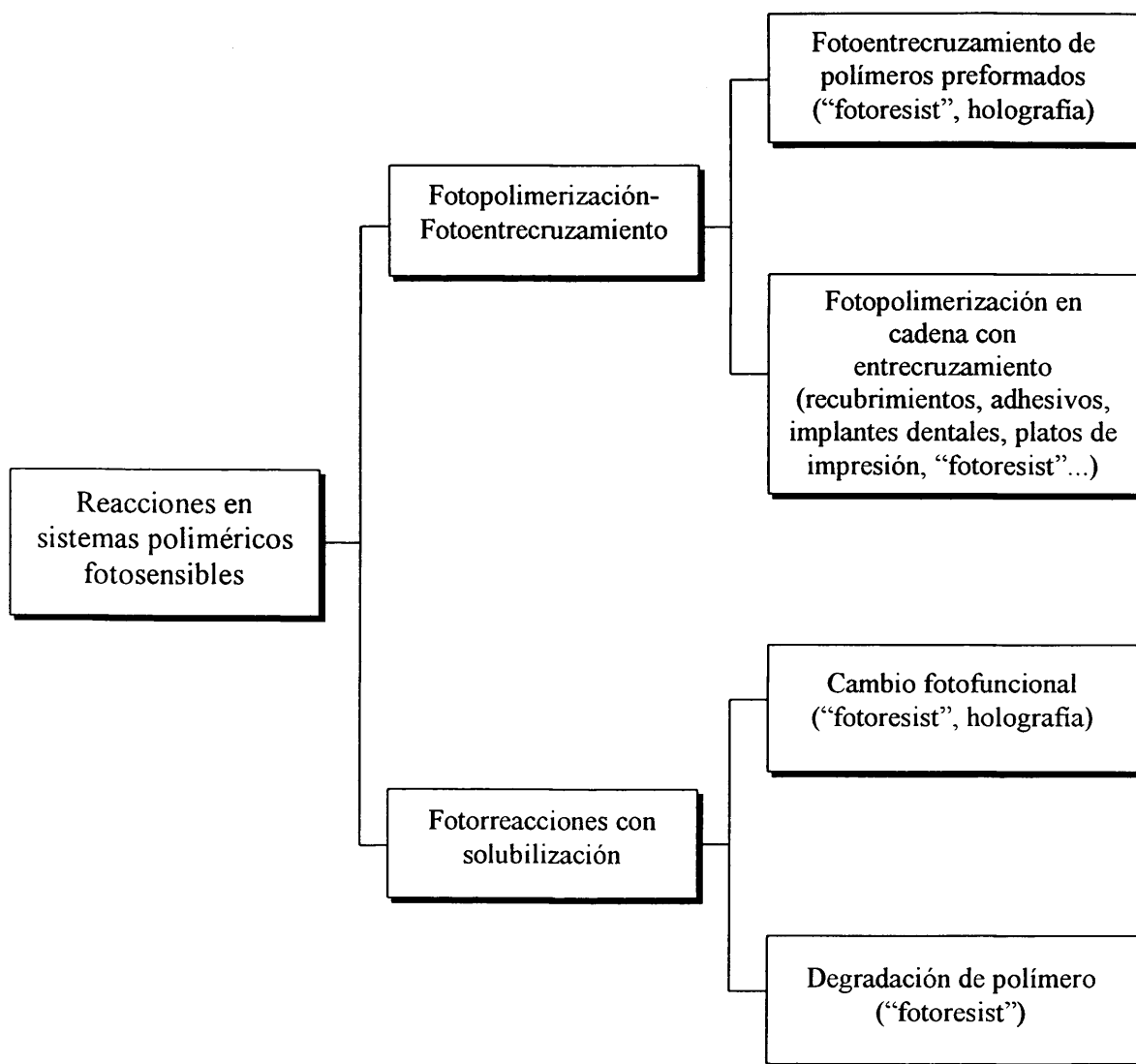
## **INTRODUCCIÓN**

## **I.1. CONSIDERACIONES GENERALES.**

Con carácter muy general se habla de sistemas poliméricos fotosensibles refiriéndose a composiciones formadas por monómeros-oligómeros y/o polímeros que sufren cambios químicos y físicos promovidos por la acción de la luz. La irradiación puede realizarse en bloque, sobre toda la superficie, para producir cambios uniformes en las propiedades del sistema (recubrimientos, tintas de impresión, implantes dentales, etc.) o a través de una máscara o de un barrido con láser asistido por ordenador para formar imágenes en relieve o prototipos (planchas de impresión, “fotoresist”, estereolitografía, etc.).

Un término utilizado con frecuencia, sin que haya una delimitación clara y precisa, es el de fotopolímero que, en unos casos, se asocia sólo con los sistemas fotosensibles formadores de imagen y, en otros, se amplía a cualquier sistema polimérico fotosensible.

En general, las reacciones fotoquímicas de sistemas poliméricos que han alcanzado desarrollo industrial en los últimos años podrían incluirse en uno de los apartados del esquema siguiente:



**Esquema 1.** Reacciones en sistemas poliméricos fotosensibles.

Dentro de los campos de aplicación de estos materiales, los que presentan un mayor interés son aquellos relacionados con los sistemas formadores de imagen y los recubrimientos.

### ***1.1.1. Sistemas formadores de imagen.***

Estos sistemas utilizan cualquiera de las reacciones citadas en el esquema anterior (Esquema 1)<sup>1-4</sup>.

El fotoentrecruzamiento de un polímero preformado tiene lugar en sistemas formadores de imagen, bien por la dimerización de grupos reactivos unidos directamente a la cadena de polímero, o a través de la reacción del polímero con un agente de entrecruzamiento polifuncional fotoactivado. La formación de entrecruzamiento produce cambios sustanciales en la solubilidad o en otras propiedades físicas del polímero. En algunos sistemas se emplean grupos que fotodimerizan tales como el cinamoilo<sup>5</sup> o el N-alquil estilbazolio<sup>6</sup>, unidos a la cadena principal, produciendo el correspondiente entrecruzamiento al unir dos cadenas poliméricas. Otros sistemas emplean agentes fotoactivables de entrecruzamiento, como las azidas y los dicromatos<sup>7,8</sup>, que bajo irradiación producen intermedios que reaccionan entrecruzando las cadenas de polímeros.

Las reacciones de fotopolimerización de monómeros acrílicos en un medio polimérico se han empleado satisfactoriamente para aplicaciones industriales desde la mitad de los años 50, especialmente en circuitos electrónicos y planchas de impresión, debido a sus ventajas (rapidez, economía, protección del medio ambiente, etc.) frente a otras técnicas convencionales. En ambos campos, fotoiniciador, monómeros y oligómeros o prepolímeros se formulan junto con otros componentes, matriz polimérica ("binder") y aditivos, para formar el filme o plancha que será irradiado. El término "binder" se emplea en la industria para denominar al (a los) polímero (s) que sin estar funcionalizados para intervenir en la reacción de fotopolimerización, se incluyen en la formulación con diversos propósitos: impartir estabilidad dimensional al material antes de curar, mejorar las propiedades finales (fundamentalmente las mecánicas) del material y abaratar la formulación<sup>9</sup>.

A pesar del enorme volumen de trabajos dedicados al estudio de la cinética de polimerización radical fotoiniciada, prácticamente todos ellos se limitan al estudio de reacciones en medios líquidos (disolución o en bloque) y sólo muy recientemente, algunos autores han investigado la polimerización de monómeros acrílicos en matrices poliméricas<sup>10</sup>.



Por tanto, existen grandes lagunas en el estudio de la fotopolimerización en medios poliméricos sólidos, entre otras el papel exacto de la matriz en el proceso de polimerización. Dado que el producto después de la irradiación es un material entrecruzado (aunque se empleen monómeros monofuncionales), es evidente que la fotopolimerización afecta de alguna forma a la matriz polimérica, o bien, formando enlace covalente con la cadena acrílica (injertándose al polímero acrílico entrecruzado) o formando un sistema polimérico entrecruzado semi-interpenetrado.

La fotosolubilización de un polímero preformado tiene lugar a través de la degradación fotoquímica del polímero, o a través de la reacción fotoquímica de grupos unidos a la cadena polimérica que hacen aumentar la velocidad de disolución del sistema. El grupo reactivo más utilizado en la práctica es la diazonaftoquinona, que se emplea normalmente con un polímero fenol-formaldehído<sup>11, 12</sup>. Bajo irradiación, la diazonaftoquinona forma un indeno-ácido carboxílico que es más soluble en una disolución acuosa básica. Estos sistemas se emplean ampliamente como “resist” en microelectrónica<sup>13</sup>.

### **I.1.2. Recubrimientos.**

La industria de los recubrimientos superficiales, al ser la mayor consumidora de sistemas poliméricos fotosensibles, ha comenzado a cuestionar las técnicas convencionales de recubrimiento y secado, dando lugar a la introducción de normas dirigidas a reducir el contenido en volátiles orgánicos y a mejorar la eficiencia energética del proceso.

Una de las tecnologías ecológicas emergentes se basa en el curado por radiación, técnica que ofrece mejoras medioambientales y mayor ahorro de energía, mediante la polimerización radical fotoinducida de monómeros y oligómeros reactivos.

Este curado por radiación puede dividirse en dos categorías en función del tipo de energía puesta en juego:

- **Curado por ultravioleta (UV):**  
Puede ocurrir a través de radicales libres y/o carbocationes, empleándose en ambos casos iniciadores que absorben la luz ultravioleta produciendo especies reactivas (radicales o carbocationes) que inician la reacción de polimerización.
  
- **Curado por haz de electrones (EB):**  
Es muy similar al curado por UV con respecto a las formulaciones y materias primas. La principal diferencia entre las dos tecnologías es el mecanismo de fotoiniciación. El curado por haz de electrones (EB) no necesita fotoiniciadores; la formación de radicales libres iniciadores viene inducida directamente por la corriente de electrones.

### ***1.1.3. Ventajas de los sistemas poliméricos fotosensibles.***

Los materiales preparados mediante estos sistemas, presentan en la actualidad una tasa de crecimiento muy alta a pesar de su precio. Las razones principales que justifican el interés que estos materiales despiertan son las siguientes:

- Existen numerosas aplicaciones en las que la fotopolimerización es el único camino para obtener el producto deseado o la única vía práctica.
  
- Razones ecológicas y energéticas.  
Las composiciones fotosensibles emplean sistemas sólidos sin disolventes. El curado de tintas, recubrimientos y barnices por UV es, en general, al menos un 70% más eficiente energéticamente que el secado convencional por calor. A diferencia de la mayoría de los iniciadores que actúan térmicamente, los iniciadores sensibles a la radiación pueden reaccionar a temperatura ambiente sin calentamiento adicional.
  
- La velocidad de curado y control temporal.  
La reacción de polimerización bajo irradiación se completa en unos pocos segundos y, en algunos casos, en fracciones de segundo. La reacción puede interrumpirse casi instantáneamente al cortar el flujo de luz.

- Control espacial.

La reacción puede realizarse localmente, utilizando irradiación con láser o mediante el empleo de máscaras, pudiéndose obtener dibujos, diseños y diagramas (“fotoresist”, estereolitografía, platos de impresión, etc.).

La combinación de estas características permite ahorros considerables en tiempo, exigencias de calentamiento, recuperación de disolventes, procesos de incineración y limpieza de equipo.

Frente a estas ventajas ha de mencionarse el mayor costo de materiales y equipos necesarios para los procesos fotoquímicos mencionados.

## I.2. OBJETIVOS Y CONTENIDO DEL TRABAJO.

Tal como se indicó con anterioridad, a pesar del desarrollo industrial y comercial de la polimerización radical fotoinducida de monómeros polifuncionales en medios poliméricos, son muchas las lagunas acerca de este proceso. Las cuestiones y preguntas sin contestación clara, motivaron el planteamiento de un amplio proyecto de investigación que trata de responder a dichas cuestiones.

El objetivo principal de este programa es esclarecer el conocimiento inexistente sobre dicho proceso de polimerización en medios poliméricos, conocimiento que permitirá optimizar algunos de los sistemas poliméricos fotosensibles que ya existen y diseñar otros nuevos.

Los puntos principales a aclarar son, fundamentalmente, los siguientes:

### *Mecanismo y cinética.*

- El mecanismo de terminación: en cuanto a si viene controlado por la difusión o por la reacción por difusión; la participación de la matriz en el proceso y la influencia de la  $T_g$  y la concentración de monómero en dicho mecanismo.
- El mecanismo y la cinética de propagación y terminación una vez apagada la radiación luminosa.
- La distribución del monómero o monómeros en los segmentos de bloque del copolímero SBS y en otras matrices homopoliméricas.
- La variación de la velocidad en función del tipo de monómero y de matriz y cuál es, en cada caso, la conversión máxima.

### *Estructura y morfología.*

- La existencia de fases distintas; polímeros semi- o interpenetrados y con qué sistemas monómero-matriz se producen.
- La influencia del tipo de sistema polimerizable sobre la estructura del producto final y si ésta influye a su vez en la cinética de polimerización.
- La variación del entrecruzamiento y de la densidad de entrecruzamiento en función de los sistemas monómero-matriz y de las condiciones de polimerización.

El presente Trabajo se centra en el análisis de los aspectos mecanísticos, cinéticos, estructurales y morfológicos anteriormente señalados, y las conclusiones derivadas de dicho estudio nos llevarán a un significativo avance en el conocimiento de la polimerización fotoinducida de monómeros acrílicos y metacrílicos.

El contenido de la Memoria se ha dividido en una serie de apartados que siguen un orden, comenzando con el estudio de sistemas sencillos como modelos del sistema polimérico y siguiendo con el análisis de la fotopolimerización y del fotoentrecruzamiento en medios poliméricos en presencia y ausencia de monómero. A continuación se detallan cada uno de estos capítulos:

- Estudio de las fotorreacciones de 1-hepteno, *cis* y *trans*-3-hepteno y cumeno (isopropilbenceno), tomados como modelos de la estructura del copolímero SBS, con el fin de conocer los puntos reactivos posibles en la matriz polimérica<sup>14</sup>.
- Análisis del fotoentrecruzamiento de las matrices poliméricas en presencia de fotoiniciadores de polimerización y estudio de la desaparición de los dobles enlaces del polímero en el proceso de entrecruzamiento por FT-IR y del proceso global por hinchamiento. Examen del transporte de disolventes orgánicos a través de dichas matrices poliméricas fotoentrecruzadas y de la influencia de la temperatura y del disolvente. Determinación de los parámetros termodinámicos y cinéticos, parámetro de interacción polímero-disolvente, peso molecular entre entrecruzamientos y densidad de entrecruzamiento.

- Estudio cinético y mecanístico por calorimetría diferencial de la polimerización fotoinducida de monómeros multifuncionales en matriz polimérica, determinándose la cinética de las etapas de propagación y de terminación<sup>15</sup>.
- Identificación y caracterización por resonancia de spin electrónico (RSE) de los radicales implicados en la polimerización fotoiniciada de diversos monómeros mono y di(met)acrílicos en matriz de SBS<sup>16</sup>.
- Utilización de la espectroscopía de RSE combinada con fotocalorimetría diferencial de barrido para el estudio de la cinética de fotopolimerización de monómeros mono y di(met)acrílicos durante y después del período de iluminación<sup>16, 17</sup>.

## **CAPÍTULO II**

### **ANTECEDENTES**

## II.1. FOTOINICIADORES DE POLIMERIZACIÓN.

En la polimerización radical fotoiniciada, el fotoiniciador es un componente clave, que produce radicales libres a través de un proceso fotoquímico<sup>18-22</sup>. Para un determinado monómero o sistema polimerizable la eficiencia de la reacción depende, en gran extensión, de la eficiencia del proceso fotoquímico, de donde se deduce la importancia del conocimiento de los procesos que tienen lugar a partir de los estados excitados del fotoiniciador.

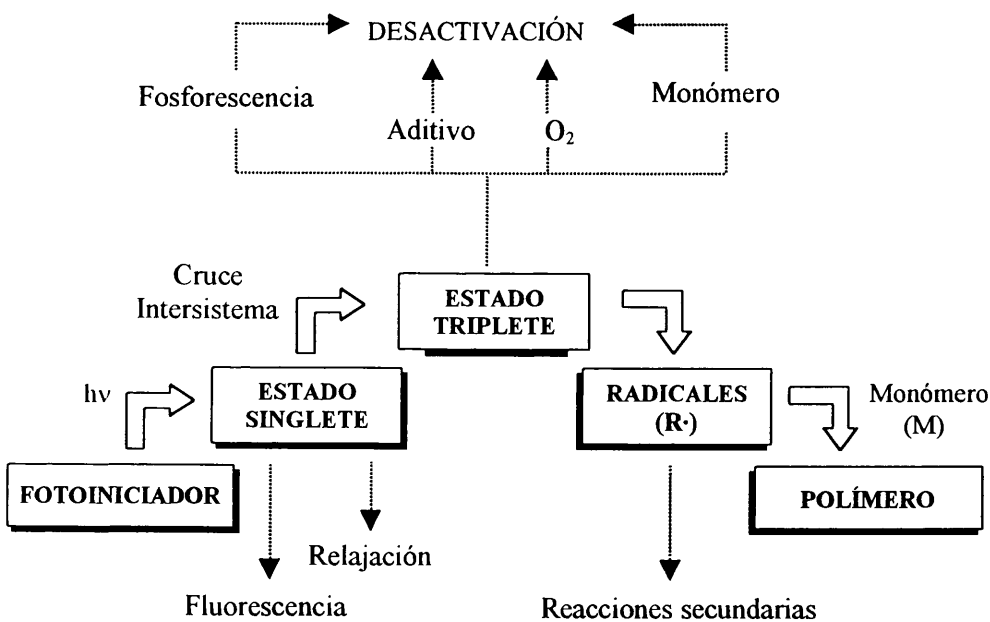
A la hora de evaluar un sistema fotoiniciador es necesario estudiar los siguientes procesos<sup>23</sup> primarios de la etapa de iniciación:

- Absorción de luz y creación de estados excitados.
- Formación de los radicales primarios iniciadores a partir de los estados excitados; a través de reacciones unimoleculares de fragmentación o por reacciones bimoleculares con el concurso de un segundo compuesto denominado coiniciador. Este último no absorbe luz pero interviene de forma directa en la iniciación dando lugar a radicales iniciadores.
- Iniciación de la polimerización mediante reacción de los radicales procedentes del sistema iniciador con monómeros u oligómeros reactivos.



Una alternativa a la excitación directa del fotoiniciador (FI) es la fotosensibilización<sup>24</sup>. El compuesto que absorbe luz a la longitud de onda de irradiación se denomina fotosensibilizador y transfiere la energía electrónica de excitación al fotoiniciador.

De forma general, el fotoiniciador al absorber luz es promovido al primer estado excitado singlete, el cual por un rápido proceso de cruce intersistema pasa al estado triplete. A partir de este estado electrónicamente excitado, de mayor tiempo de vida, se producen los radicales primarios ( $R\cdot$ ) capaces de reaccionar con la molécula de monómero (M) e iniciar la polimerización. Un diagrama esquemático de la fotoiniciación de la polimerización podría ser el siguiente:



**Esquema 2.** Fotoiniciación de la polimerización.

El estado excitado triplete puede desactivarse a través de procesos diferentes:

- ♦ Procesos radiativos (fosforescencia) y no radiativos (relajación).
- ♦ Desactivación bimolecular del estado electrónicamente excitado (“quenching”) por oxígeno, monómero u otra molécula presente.
- ♦ Formación de productos por reacciones secundarias.
- ♦ Reacción con formación de radicales.

La eficiencia del fotoiniciador dependerá del número de radicales que inician el proceso de polimerización por fotón absorbido, es decir, del número de uniones  $R-M\cdot$  creadas por fotón absorbido, relación que recibe el nombre de rendimiento cuántico de fotoiniciación ( $\phi_i$ ).

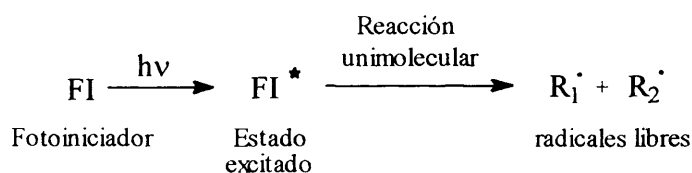
Utilizando moles por litro de radicales y de fotones por unidad de tiempo, el rendimiento cuántico de fotoiniciación vendrá dado por el cociente entre la velocidad de iniciación (moles de radicales que han reaccionado con el monómero por unidad de tiempo) y la intensidad de luz absorbida (moles de fotones absorbidos -einsteins- por unidad de tiempo).

$$\phi_i = \frac{R_i}{I_a}$$

Los fotoiniciadores utilizados para la polimerización radical se dividen generalmente en dos grandes grupos dependiendo del tipo de reacción fotoquímica responsable de la formación de radicales: reacciones unimoleculares (fotoiniciadores de tipo I) y reacciones bimoleculares (fotoiniciadores de tipo II).

### II.1.1. Fotoiniciadores de fragmentación. Tipo I.

Las estructuras de los compuestos que pertenecen a este tipo sufren a partir de su estado excitado la fragmentación unimolecular homolítica de uno de sus enlaces para dar lugar a la formación de radicales libres capaces de iniciar la polimerización. En estos compuestos existe un enlace con una energía de disociación más baja que la del estado excitado reactivo, aunque ha de ser lo suficientemente alta para que el producto sea estable térmicamente.

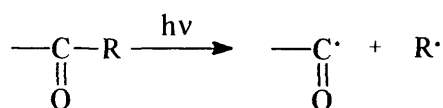


Esquema 3. Reacción de fragmentación general unimolecular homolítica para los fotoiniciadores de tipo I.

Los fotoiniciadores unimoleculares más importantes y utilizados son los pertenecientes a la familia de las alquilarilcetonas, debido a sus notables características: alta eficiencia de iniciación y excelente estabilidad térmica. Los derivados de la benzoína junto con muchos otros fotoiniciadores que entran dentro de la denominación genérica de alquilaril cetonas son eficientes fotoiniciadores de polimerización de uso corriente en numerosas formulaciones.

Las reacciones de fotoescisión más frecuentes en la irradiación de compuestos carbonílicos son:

- Norrish I: se rompe homolíticamente el enlace entre el grupo carbonilo y el carbono en la posición  $\alpha$ .



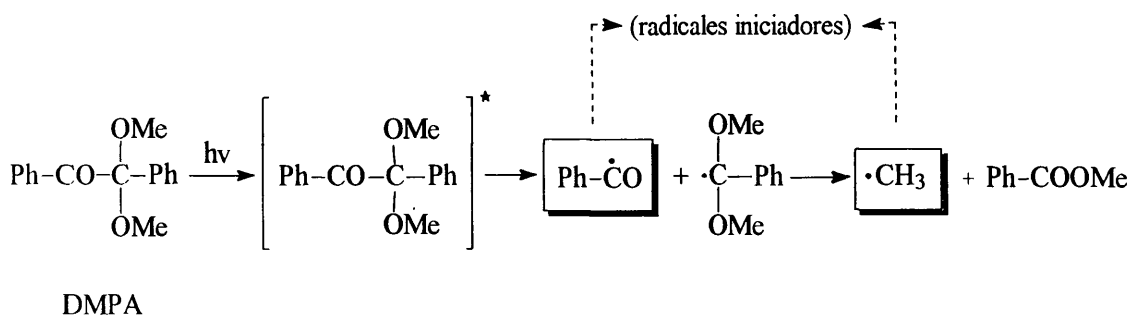
- Norrish II: ruptura de un enlace en posición  $\beta$ , o en posiciones más alejadas en el caso de enlaces particularmente débiles, tales como C-S y O-O.

Una de estas familias es la que forman los bencilcetales, cuyo representante más destacado es la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), que es, probablemente, el fotoiniciador, con apertura en posición alfa, más utilizado en formulaciones comerciales. El éxito de este fotoiniciador, el cual ha sido usado en los estudios de polimerización desarrollados en este Trabajo, se debe, principalmente, a las siguientes razones:

- alta estabilidad térmica del iniciador dando lugar a formulaciones con largos tiempos de manipulación y almacenamiento.
- una reacción fotoquímica de escisión muy rápida, a la que se añade una segunda fragmentación con generación de radicales que inician de alta eficiencia. La reacción fotoquímica no se ve afectada por reacciones de desactivación bimoleculares (“quenching”).
- alta eficiencia de iniciación de los radicales formados en la reacción de escisión fotoiniciada.

Los bencilcetales no poseen átomos de hidrógeno bencilicos que harían descender la estabilidad térmica del compuesto. El sustituyente aromático en posición alfa también aumenta la estabilidad hidrolítica.

De acuerdo con las investigaciones realizadas<sup>25,26</sup>, la irradiación de DMPA en diversos disolventes sólo da lugar a la apertura en alfa, no existiendo evidencia de otras reacciones (Esquema 4).



**Esquema 4.** Fotofragmentación del DMPA en disolución.

Los intentos de desactivar bimolecularmente (“quenching”) el estado excitado triplete del DMPA con naftaleno o isopreno dieron resultados negativos, lo que confirma un tiempo de vida muy corto para el estado excitado triplete, estimado en menos de  $10^{-10}$  s. De acuerdo con este tiempo de vida tan corto, las reacciones bimoleculares están prácticamente excluidas.

En cuanto al proceso de fotoiniciación, también existen numerosos trabajos sobre el particular<sup>27-29</sup>. La adición del radical benzoílo, generado en la fotodescomposición del DMPA, al 1,1-difeniletileno, un modelo que no polimeriza, tiene lugar con alta eficiencia (el 64% de los radicales benzoílos formados se añaden al átomo de carbono metileno terminal). Este valor se supera en formulaciones en las que el monómero o monómeros se encuentran en concentraciones más altas.

Por otro lado, el radical  $\alpha,\alpha$ -dimetoxibencilo no se añade eficientemente a los dobles enlaces olefínicos. A partir de estudios por resonancia de espín electrónico (RSE) usando varias concentraciones de acrilonitrilo, se ha descrito que la constante de velocidad para la adición a este monómero era inferior a  $10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , mientras que para el radical benzoílo la constante de velocidad se encuentra entre  $10^5$  y  $10^6 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ <sup>27</sup>. Se ha determinado que el radical  $\alpha,\alpha$ -dimetoxibencilo participa en reacciones de terminación con radicales aductos primarios.

El radical metilo formado en la fragmentación del radical  $\alpha,\alpha$ -dimetoxibencilo también contribuye a la iniciación, aunque en menor extensión en comparación con el radical benzoílo<sup>27-30</sup>.

### **II.1.2. Fotoiniciadores de mecanismo bimolecular. Tipo II.**

Las reacciones principales que conducen a la formación de radicales para los fotoiniciadores de tipo II son:

- Captura directa de hidrógeno, que puede ser intramolecular o intermolecular. En este último caso, las aminas y los alcoholes son los donadores de hidrógeno que se utilizan más frecuentemente como coiniciadores en este tipo de fotoiniciación de las polimerizaciones, y, en especial, las aminas terciarias alifáticas.
- Captura de hidrógeno en dos pasos: transferencia electrónica seguida de transferencia protónica, a través del complejo donador-aceptor en el estado excitado (excíplejo).

En cualquiera de los procesos anteriores se requiere la participación de un donador de hidrógeno (coiniciador), que no absorbe luz pero interviene de forma directa en la iniciación, transfiriendo un hidrógeno a la especie excitada.

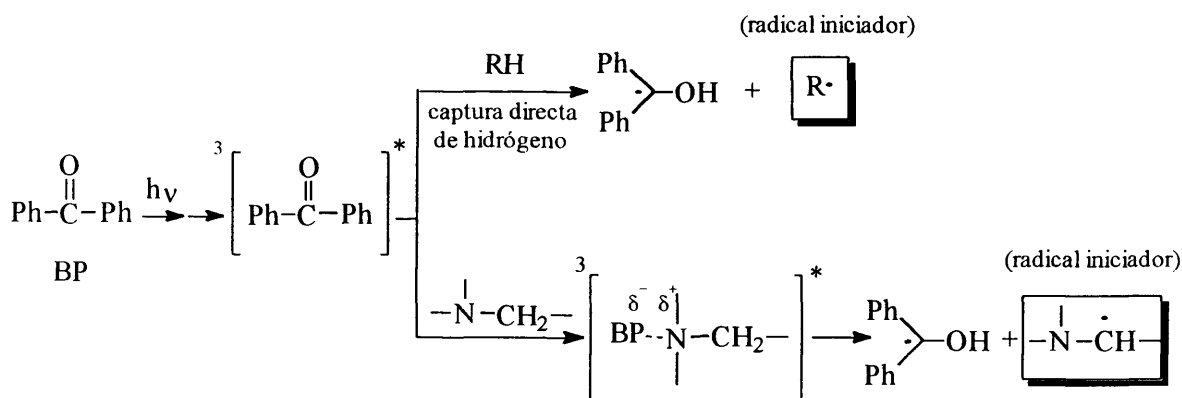
La captura bimolecular de hidrógeno es una reacción típica de las diarilcetonas<sup>31</sup> y está limitada a esta estructura química de fotoiniciadores. La transferencia electrónica fotoinducida es un proceso más general que no está limitado a una cierta clase de compuestos y tiene mayor importancia como reacción de iniciación.

En el estado excitado triplete de las diarilcetonas no se producen reacciones de  $\alpha$ -escisión, sin embargo, pueden capturar un átomo de hidrógeno de un posible donador. La captura de hidrógeno está gobernada principalmente por tres factores:

- (a) la configuración del estado excitado triplete de la cetona.
- (b) la energía del estado triplete de la cetona.
- (c) la energía de disociación del enlace carbono-hidrógeno.

Los estados triplete  $n\pi^*$  son mucho más reactivos que los tripletes  $\pi\pi^*$ , y que los tripletes con un gran carácter de transferencia de carga (CT). La energía del triplete tiene que ser lo suficientemente alta para superar la energía de disociación del enlace carbono-hidrógeno y romper el enlace. Se extrae un átomo de hidrógeno de una posición activada que generalmente es la posición  $\alpha$  respecto a un sustituyente heteronuclear, como un grupo éter o hidroxilo. Los radicales cetilo formados altamente conjugados no son muy reactivos frente a los dobles enlaces acrílicos o vinílicos por razones electrónicas y estéricas y, preferentemente, dan reacciones de recombinación. Por tanto, es el radical formado a partir del donador de hidrógeno el que inicia la reacción de fotopolimerización.

En el esquema siguiente se muestra el proceso que tiene lugar particularizado para el caso de la BP:

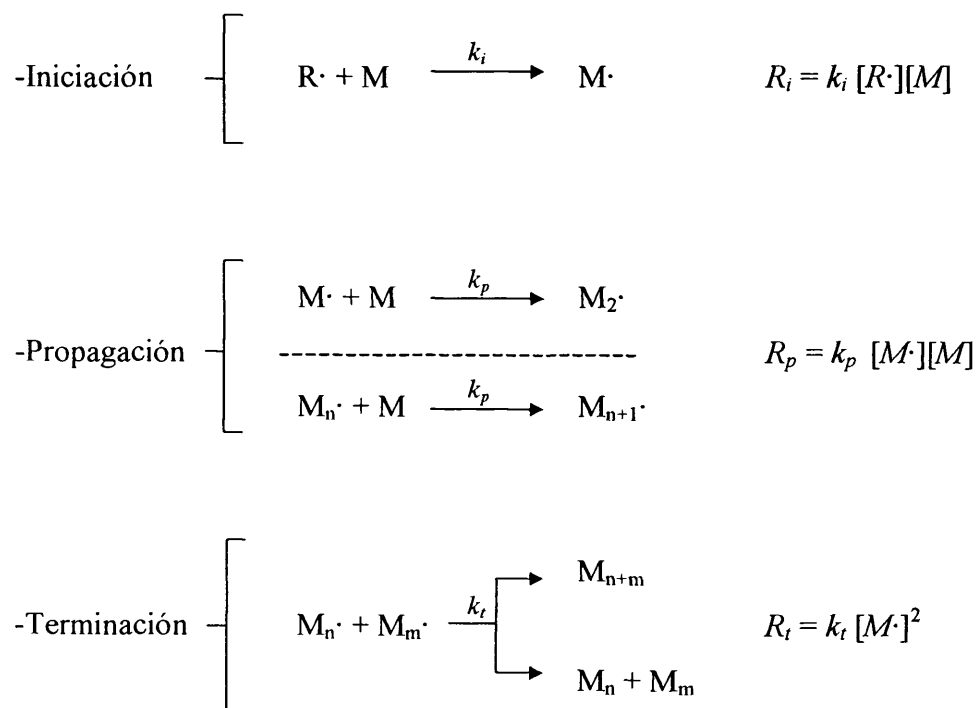


**Esquema 5.** Fotorreacciones de la benzofenona (BP).

El estado triplete de la cetona es capaz de capturar un hidrógeno de la cadena macromolecular debido a su carácter birradicálico. En este tipo de fotorreducción de grupos carbonilo, las moléculas que pueden actuar como donadores de hidrógeno son alcoholes, tioles, aminas y en general, estructuras con hidrógenos alifáticos o lábiles.

## II.2. POLIMERIZACIÓN FOTOINICIADA. CINÉTICA EN DISOLUCIÓN.

El esquema general simplificado de una polimerización radical en cadena, puede expresarse por la siguiente secuencia de reacciones:



donde  $R_i$ ,  $R_p$  y  $R_t$  representan las velocidades de iniciación, propagación y terminación, respectivamente, y  $k_i$ ,  $k_p$  y  $k_t$  sus correspondientes constantes absolutas de velocidad.

De dicho esquema se deduce que la velocidad de polimerización vendrá dada por la suma de las velocidades de propagación y de iniciación, reacciones en las que desaparece monómero:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad [1]$$



Tomando como aproximación que el consumo de monómero por la iniciación es despreciable frente al de la propagación, la velocidad de polimerización total es, prácticamente, igual a la velocidad de propagación cuando se forman cadenas largas:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p [M] [M\cdot] \quad [2]$$

Si se considera el proceso en el estado estacionario, es decir, que la velocidad de iniciación es igual a la velocidad de terminación:

$$R_i = R_t = k_t [M\cdot]^2 \quad [3]$$

entonces:

$$[M\cdot] = \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad [4]$$

sustituyendo en la ecuación [2] se tendrá:

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad [5]$$

Para el caso presente, polimerización fotoiniciada, la velocidad de iniciación expresada en función del rendimiento cuántico de iniciación (número de cadenas iniciadas por fotón absorbido, es decir,  $R_i / I_a$ ), será:

$$R_i = \phi_i I_a \quad [6]$$

siendo  $I_a$  la intensidad absorbida ( $\text{einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) y considerando que se forma un radical activo por fotón absorbido.

Sustituyendo en la ecuación general [5] la velocidad de iniciación por la expresión anterior queda la ecuación siguiente como ecuación general simplificada de la polimerización radical fotoiniciada:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] (\phi_i I_a)^{1/2} \quad [7]$$

Según el valor de absorbancia de la disolución irradiada se tienen las siguientes situaciones:

a) Altas absorbancias ( $\text{Abs} > 1,5$ ): la intensidad absorbida ( $I_a$ ) es igual a la intensidad incidente ( $I_0$ ) luego la ecuación anterior se transforma en :

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] (\phi_i I_0)^{1/2} \quad [8]$$

b) Absorbancias medias ( $0,1 < \text{Abs} < 1,5$ ): la intensidad absorbida deducida a partir de la ley de Lambert-Beer es:

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-\varepsilon c l}) \quad [9]$$

donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de absorción molar,  $c$  la concentración de cromóforo (fotoiniciador en este caso) y  $l$  es el paso óptico. La ecuación general quedaría, por lo tanto, como sigue:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left[ \phi_i I_0 (1 - 10^{-\varepsilon c l}) \right]^{1/2} \quad [10]$$

c) Bajas absorbancias ( $Abs < 0,1$ ): la intensidad absorbida es:

$$I_a = 2,303 \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot c \cdot l \quad [11]$$

quedando la ecuación general de la polimerización fotoiniciada:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] (\phi_i \cdot 2,303 I_0 \cdot \epsilon \cdot c \cdot l)^{1/2} \quad [12]$$

## **II.3. POLIMERIZACIONES FOTOINICIADAS EN BLOQUE Y EN MEDIOS POLIMÉRICOS.**

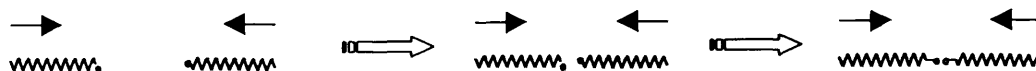
### **II.3.1. Fotopolimerización en bloque.**

La fotopolimerización en bloque de monómeros multifuncionales produce redes poliméricas altamente entrecruzadas que presentan una gran cantidad de aplicaciones. La gran densidad de entrecruzamiento de estos sistemas incrementa la estabilidad térmica y mecánica del polímero y reduce la tendencia a la absorción de disolventes. Debido a estas excelentes propiedades físicas y a la rapidez del proceso de fotopolimerización, se emplean en aplicaciones como materiales dentales<sup>32</sup>, lentes de contacto<sup>33</sup>, materiales de óptica no lineal<sup>34</sup> y recubrimientos<sup>35</sup>.

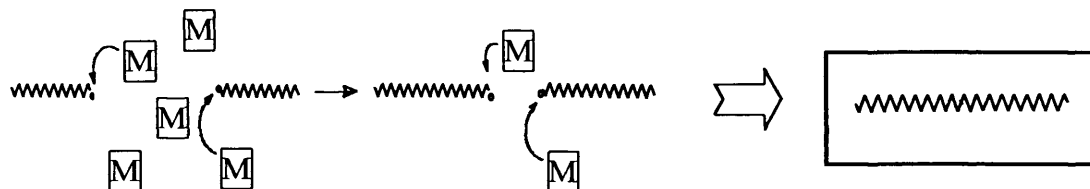
En general, las reacciones de polimerización de monómeros polifuncionales muestran un comportamiento diferente al de las polimerizaciones lineales, sobre todo desde el punto de vista cinético. Este comportamiento incluye autoaceleración<sup>36,37</sup>, conversión incompleta de grupos funcionales<sup>37,38</sup>, radicales atrapados<sup>39,40</sup>, heterogeneidad microestructural<sup>41,42</sup> y retraso en la contracción de volumen con respecto al equilibrio<sup>37,43,44</sup>. Todo ello es debido a la extremadamente baja movilidad de las especies reactivas en la red entrecruzada.

Diversos investigadores<sup>41,45,46</sup> han descrito el mecanismo llamado de difusión por reacción en la polimerización de monómeros monofuncionales. La difusión por reacción tiene lugar cuando el radical polimérico “congelado” se propaga por reacción a través del medio que contiene los grupos funcionales que no han reaccionado hasta encontrar un segundo radical de cadena activo con el que se produce la reacción de terminación. Se ha encontrado que el mecanismo de terminación a través de la difusión por reacción se hace dominante sólo después del comienzo de la vitrificación, normalmente del 40 al 60% de conversión.

### Difusión



### Difusión por reacción



**Figura 1.** Tipos de mecanismos de terminación: difusión y difusión por reacción.

Bowman y colaboradores<sup>47,48</sup> han observado que en las polimerizaciones de monómeros multifuncionales este mecanismo predomina desde conversiones mucho más bajas, antes del 10%. Estos estudios establecen la importancia y el significado de la terminación por difusión por reacción durante la homopolimerización de monómeros polifuncionales.

El concepto de difusión por reacción o terminación residual fue introducido por primera vez por Schulz<sup>49</sup> e implica un mecanismo alternativo para la terminación en polimerizaciones tipo radical. En general, cuando la difusión traslacional y segmental de los macrorradicales se ve muy impedida, los radicales activos pueden todavía terminar a una velocidad significativa a través del crecimiento del macrorradical, por propagación con los grupos funcionales colindantes que no han reaccionado, hasta encontrar un segundo radical con el que se produce la terminación.

Experimentalmente, diversos investigadores han observado velocidades apreciables de polimerización en reacciones que tienen lugar por debajo de la temperatura de transición vítrea<sup>50,51</sup>, lo que conduce a considerar que la terminación tiene lugar vía el mecanismo de propagación por difusión por reacción, una vez prácticamente eliminada la terminación por los mecanismos de difusión traslacional y segmental.

La duración y estabilidad de los materiales obtenidos en la fotopolimerización de monómeros multifuncionales dependen de la estructura del polímero y de los cambios que ésta pueda sufrir con el tiempo. Por ello, es de gran importancia la caracterización de estos polímeros altamente entrecruzados. Sin embargo, la complejidad de las estructuras de los polímeros formados ha dificultado el desarrollo de una descripción completa de estas redes. El primer problema que surge está relacionado con la naturaleza heterogénea del proceso de polimerización. En particular, durante la polimerización de monómeros multifuncionales se ha postulado la formación de microgeles de polímeros altamente entrecruzados dentro de regiones de menor grado de entrecruzamiento<sup>43,44,52</sup>. Se obtienen como resultado de la formación de regiones altamente entrecruzadas cerca del lugar de los radicales iniciadores.

Para caracterizar distintos aspectos de la estructura de la red y de la heterogeneidad estructural se han empleado diversas técnicas experimentales: sondas fluorescentes<sup>53,54</sup>, sondas fotocromáticas<sup>55,56</sup> y varias técnicas de dispersión de luz<sup>57,58</sup>. Las técnicas que emplean sondas han sido las más utilizadas para la caracterización de la evolución de la estructura del polímero durante la polimerización. Sin embargo, estas técnicas requieren la adición de la sonda al sistema, aspecto que puede afectar al entorno en estudio.

Otra forma de abordar la evolución y la caracterización de la estructura de la red polimérica es mediante el estudio de la concentración y la movilidad de los radicales durante la fotopolimerización de monómeros multifuncionales. Para ello, la espectroscopia de resonancia de spin electrónico (RSE) se ha utilizado para determinar directamente la concentración, comportamiento y entorno de las especies radicáticas. Junto con el seguimiento de las concentraciones y de los alrededores de los radicales durante la polimerización, los estudios de post-polimerización de los cambios en las especies reactivas dan información acerca de la influencia del envejecimiento en la estructura del polímero.

Los primeros resultados experimentales sobre concentraciones de radicales en función del tiempo de polimerización y de la influencia del entrecruzamiento utilizando RSE fueron los obtenidos por Atherton y col.<sup>59</sup>. Las mejoras en el perfeccionamiento de la técnica y la posibilidad de seguir las polimerizaciones *in situ* han permitido avanzar en el estudio y la caracterización de las polimerizaciones radicáticas.

Selli y col.<sup>60,61</sup> han caracterizado por RSE y otras técnicas espectroscópicas (ENDOR) los radicales formados en la fotopolimerización de monómeros multifuncionales en bloque. También han estudiado sus conformaciones y la cinética de la reacción de polimerización en la oscuridad<sup>62-64</sup>.

Kamachi<sup>65</sup> hace una excelente revisión de la aplicación de la resonancia de spin electrónico a las polimerizaciones radicáticas y varios investigadores han estudiado la cinética de polimerización de metacrilatos<sup>62,66,67</sup> mediante RSE. Un estudio muy completo y sistemático sobre el entrecruzamiento y la polimerización de redes de metacrilatos es el realizado por Hamielec y col.<sup>41,68-70</sup> en la copolimerización térmica de MMA con EGDMA. Kloosterboer y col.<sup>37</sup> han examinado la estructura y la estabilidad de los radicales atrapados en redes poliacrílicas. Resultados similares han obtenido Best y Kasai en el estudio de la polimerización de 1,6-hexanodioldiacrilato (HDDA) y 1,6-hexanodioldimetacrilato (HDDMA)<sup>40</sup>.

Además, distintos investigadores han utilizado la espectroscopía de RSE con éxito en el estudio de los procesos de curado<sup>71,72</sup> y sobre la relajación y la dinámica de las cadenas de los polímeros<sup>73</sup>.

Bowman y col.<sup>74,75</sup> han caracterizado el entorno de los radicales y sus concentraciones durante las fotopolimerizaciones de multietilenglicoldimetacrilatos por espectroscopía de RSE. También han realizado la investigación de la heterogeneidad estructural, la formación de microgeles, la influencia de la estructura monomérica y la extensión del entrecruzamiento en la polimerización de estos sistemas, así como el estudio cinético del proceso mediante el empleo de la fotocalorimetría diferencial de barrido<sup>50,76</sup>.

### **II.3.2. Fotopolimerización en matrices poliméricas.**

En cuanto a la polimerización en medios poliméricos, existe relativamente poca información científica a pesar de la importancia que ha adquirido comercialmente el proceso de fotoimagen (platos de impresión, “fotore sist”, recubrimientos, etc.), que se realiza a través de la polimerización fotoiniciada de monómeros y/u oligómeros en el seno de una matriz polimérica.

Timpe y col.<sup>77,78</sup> realizaron estudios pioneros por fotocalorimetría diferencial de barrido y por espectroscopía de resonancia de spin electrónico (RSE) de polimerizaciones fotoiniciadas de ésteres acrílicos multifuncionales en matrices poliméricas, determinando algunos parámetros cinéticos, tales como velocidad máxima de polimerización, conversión límite, tiempo de inhibición y tiempo necesario para alcanzar la velocidad máxima de polimerización.

Nakamura y colaboradores<sup>79</sup> utilizan el curado UV para reducir la presión interna de las resinas epoxi mediante su modificación con poli(acrilato de butilo) y poli(acrilato de etilo). Sin embargo, no presentan datos cinéticos de la fotopolimerización de la resina epoxi en estos polímeros. Tsunoda y col.<sup>80</sup> han sintetizado diferentes redes poliméricas interpenetradas por fotopolimerización de poliacrilatos pre-hinchados y resinas epoxi, es decir, la polimerización de un monómero multifuncional que se ha introducido en una red polimérica pre-hinchada. La compatibilidad de ambos componentes es muy dependiente del modo de síntesis.

Krongauz y Yohannan<sup>81</sup> analizan la difusión de monómeros vinílicos en una matriz polimérica durante la reacción de fotopolimerización registrando la intensidad de fluorescencia de un monómero fluorescente (*n*-vinil-carbazol). Fitzgerald y Landry<sup>82</sup> han empleado la espectroscopía Raman y el análisis mecano-dinámico para estudiar la fotopolimerización de monómeros acrílicos dispersos en un copoliéster lineal.



Moussa y Decker<sup>83,84</sup> estudian por espectroscopía IR la polimerización fotoiniciada de monómeros acrílicos multifuncionales dispersados en varias matrices poliméricas, determinando diversos parámetros cinéticos. Realizan el estudio del curado UV de un monómero triacrílico en distintas matrices poliméricas (PMMA, PVC, PU y caucho natural). Bajo intensa iluminación tiene lugar el entrecruzamiento muy rápidamente formándose un material polimérico duro y muy resistente. Estudian la cinética de la reacción cuantitativamente utilizando la espectroscopía IR. Mediante el análisis de la solubilidad en disolventes orgánicos y de la dureza determinan en qué grado tienen lugar los procesos de entrecruzamiento y de injerto de la red acrílica en la matriz polimérica, probablemente a causa de un proceso de transferencia de cadena.

## **CAPÍTULO III**

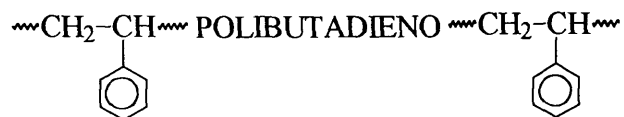
### **1-HEPTENO, 3-HEPTENOS Y CUMENO COMO COMPUESTOS MODELOS DE LOS COPOLÍMEROS DE BLOQUE SBS**

### III.1. INTRODUCCIÓN.

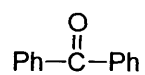
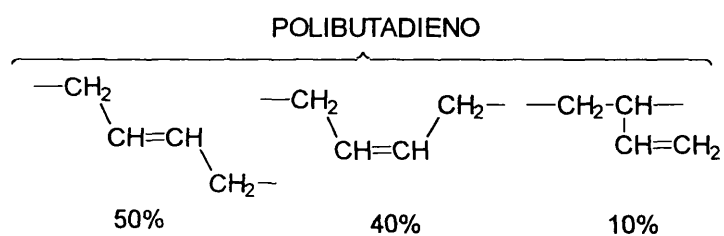
Como ya se ha comentado en el Capítulo I, en la industria de las planchas de impresión, los “binders” son polímeros que básicamente dan estabilidad dimensional a las planchas, antes y después de irradiar, proporcionándoles las propiedades apropiadas de dureza, resistencia a la abrasión, rigidez, etc., en su aplicación final. Muchos de ellos son polímeros tipo caucho, con estructuras de secuencias (bloques) de estireno-butadieno-estireno (SBS). Los dobles enlaces de la fracción polibutadiénica son, generalmente, una mezcla de estructuras *cis*-, *trans*- y vinilo (isómero 1,2-) (Esquema 6).

En este Capítulo se presenta el estudio de las reacciones fotoquímicas, en presencia de dos fotoiniciadores comerciales (DMPA y BP), de algunos *n*-heptenos (1-hepteno, *cis*-3- y *trans*-3-hepteno) y de cumeno. Estos compuestos se han tomado como modelos de las diferentes secuencias presentes en la estructura química de las matrices poliméricas (SBS) más utilizadas en la industria de las planchas de impresión. La medida de los rendimientos cuánticos de fotorreacción, así como el análisis de los productos obtenidos y, por tanto, la elucidación del mecanismo de fotorreacción proporcionará una mejor visión del papel desempeñado por el elastómero en las formulaciones que lo contienen. Todo ello ayudará al diseño de sistemas en los que la polimerización tiene lugar en matrices sólidas.

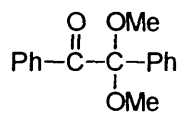
**copolímero de bloque SBS**



Relación Butadieno / Estireno: 69 / 31



Benzofenona (BP)



2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA)

**Esquema 6.** Estructuras químicas del SBS y de los fotoiniciadores empleados (BP y DMPA).

## III.2. RENDIMIENTOS CUÁNTICOS DE FOTORREACCIÓN EN LOS SISTEMAS MODELO.

### III.2.1. *Benzofenona (BP)*.

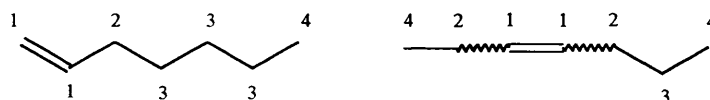
Las fotorreacciones de los *n*-heptenos y cumeno en presencia de benzofenona se han seguido por la medida del rendimiento cuántico de desaparición de la benzofenona en disolución del compuesto modelo puro. Tienen lugar de una forma similar al comportamiento descrito en los procesos de fotorreducción directa del triplete de la BP, concretamente a la fotorreducción en disolución de ciclohexano<sup>85</sup>, proceso que se ha utilizado como referencia en este caso. Esto indica que la benzofenona se fotorreduce eficientemente en estos medios. Los rendimientos cuánticos de fotorreducción se muestran en la Tabla I.

Disolvente	$\phi_{red} (BP)$
ciclohexano	0,47
1-hepteno	0,29
<i>c</i> -3-hepteno	0,24
<i>t</i> -3-hepteno	0,26
cumeno	0,44

**Tabla I.** Rendimientos cuánticos de fotorreducción de BP.

Como se puede observar, los rendimientos cuánticos de fotorreducción son prácticamente idénticos en los tres heptenos investigados y algo más bajos que el valor obtenido en ciclohexano. Estas diferencias se pueden atribuir a la diferente capacidad entre los hidrógenos presentes para reducir al triplete de la BP. Para evaluar las posiciones reactivas de estos sistemas se han calculado las velocidades relativas teóricas de fotorreducción utilizando los valores de las constantes cinéticas relativas para la captura de hidrógeno en diferentes tipos de átomos de carbono,  $k_{red}$ , por el triplete de la benzofenona publicados por Giering y colaboradores<sup>86</sup> (Tabla II).

Posición	Carácter de C-H equivalente	$k_{red}$ (rel)*	$v_{rel}$ (1-hepteno)	$v_{rel}$ (3-hepteno)	$v_{rel}$ (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )
1	Aromático	0,016	0,048 (3H)	0,032 (2H)	-
2	Bencílico	74	148 (2H)	296 (4H)	-
3	Secundario	40	240 (6H)	80 (2H)	480 (12H)
4	Primario	1	3 (3H)	6 (6H)	-
$v_{tot} = \sum v_{rel}$			391	382	480



**Tabla II.** Velocidades relativas de captura de hidrógeno por el triplete de la BP de los *n*-heptenos y ciclohexano.  
(\*) Referencia 86.

Las velocidades teóricas calculadas coinciden cualitativamente con los resultados experimentales de  $\phi_r$ :  $v$  (1-hepteno) =  $v$  (*c*-3-hepteno) =  $v$  (*t*-3-hepteno) = 2/3  $v$  (CHX)

Aunque los resultados de estos cálculos están de acuerdo con los valores experimentales, hay que hacer algunas suposiciones: la  $k_{red}$  de un C-H alílico se ha tomado como el valor de un C-H bencílico, suponiendo que ambos tienen una reactividad muy parecida frente al triplete de la benzofenona; asimismo se ha tomado idéntico valor de  $k_{red}$  para las diferentes posiciones secundarias, aunque Winnik y colaboradores han mostrado que las posiciones *n*-alquílicas no son exactamente equivalentes para la fotorreducción de la benzofenona, siendo la posición C<sub>n-2</sub> la preferente para reaccionar<sup>87</sup>.

De la Tabla II se puede concluir que las velocidades globales de fotorreducción de la BP en presencia del 1-, del *cis*-3- y del *trans*-3-hepteno son del mismo orden, reaccionando los 3-heptenos a través de las posiciones alílicas, principalmente, mientras que el 1-hepteno debe tener mayor dispersión en las posiciones del hidrógeno capturado. Los hidrógenos del doble enlace (asumiendo el mismo valor de  $k_{red}$  que para C-H aromático) no deberían ser capaces de reducir el triplete de la BP.

El rendimiento cuántico de fotorreducción en cumeno es alto y del mismo orden de magnitud que en ciclohexano, indicando un buen carácter de donador de hidrógeno de la posición bencílica.

### III.2.2. 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA).

Los rendimientos cuánticos de fotofragmentación del DMPA en los compuestos modelo se muestran en la Tabla III. Los valores son altos, siendo el correspondiente al 1-hepteno igual al obtenido en ciclohexano. Los valores en los 3-heptenos son ligeramente más bajos. Dado que la reacción que se produce es unimolecular (fragmentación), las diferencias deben ser atribuidas a la mayor o menor reacción de recombinación en la caja de disolvente de los radicales formados en cada caso.

Disolvente	$\phi_{frag}(DMPA)$
ciclohexano	0,76
1-hepteno	0,77
<i>c</i> -3-hepteno	0,51
<i>t</i> -3-hepteno	0,47
cumeno	0,89

**Tabla III.** Rendimientos cuánticos de fotofragmentación de DMPA.

### III.3. ANÁLISIS DEL MECANISMO Y DE LOS PRODUCTOS DE LA FOTORREACCIÓN.

#### III.3.1. *Benzofenona.*

Las disoluciones de los modelos se irradiaron en presencia de BP durante 2 horas con una lámpara de Xe de 900W y, a continuación, se inyectaron directamente en el sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas. El crudo de reacción presenta algunos picos intensos (que representan en conjunto más del 80% de rendimiento), así como algunas señales menores que no pudieron identificarse. Después de la irradiación, aparecieron en todos los casos cristales sólidos en la célula de reacción, se separaron e identificaron como benzopinacol. En la Tabla IV aparecen los productos principales.

Los productos que se forman se muestran en los esquemas 7, 8 y 9; y se pueden explicar por el mecanismo, bien conocido, de la fotorreducción directa del triplete de la benzofenona por compuestos alifáticos.

En las irradiaciones de BP/heptenos, los cromatogramas de gases presentan dos grupos de picos bien diferenciados, junto con los picos correspondientes a la BP ( $t_r = 27,2$  min) y al benzopinacol ( $t_r = 38,3$  min).

En 1-hepteno, el primer grupo de picos ( $t_r = 17-20$  min) corresponde a derivados del hepteno con estructuras alifáticas que mantienen en el espectro de masas fragmentaciones características de la presencia de un doble enlace. Dos de los productos se identificaron como dímeros de hepteno por su pico molecular  $M^{+} = 194$ . No presentan ninguna fragmentación indicativa de la presencia de aromáticos ni de grupos carbonilo.

El segundo, y más intenso, grupo de picos ( $t_r = 36-41$  min), corresponde a estructuras que por sus espectros de masas provienen del acoplamiento de radicales heptenilo y cetilo: picos característicos del radical cetilo y de sus fragmentos ( $\text{PhCO}^{+}$  y  $\text{Ph}^{+}$ ), junto con aquellos procedentes del hepteno.



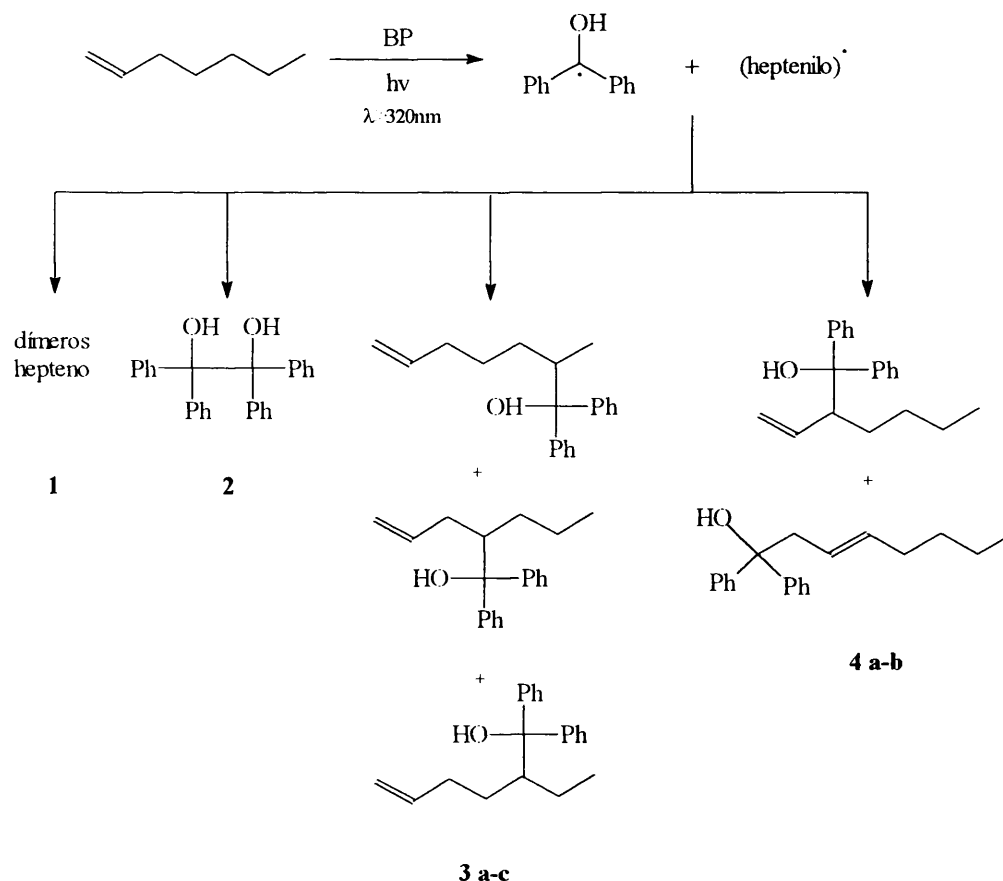
Sustrato	Productos	$t_{ret}$	% Rto <sup>(a)</sup>	m/e <sup>(b)</sup>
1-hepteno	dímeros hepteno 1	17,3	10,9	152 ( $M^+ - C_3H_7$ ), 137 ( $M^+ - C_4H_9$ ), 97 ( $M^+ - C_7H_{13}$ )
		17,4	4,2	194 ( $M^+$ ), 137, 97
		19,7	12,5	194 ( $M^+$ ), 137, 97
	benzopinacol 2	38,3	- <sup>(a)</sup>	183 ( $M^+ - C_{13}H_{11}O$ ), 105, 77
	hepteno-cetilo 3 a-c	36,7	4,7	208, 183, 105, 77
		39,1	5,9	280 ( $M^+$ ), 182, 105, 77
		39,6	21,6	280 ( $M^+$ ), 250 ( $M^+ - C_2H_5$ ), 182, 105, 77
	hepteno-cetilo 4 a,b (alílico)	40,6	21,7	262 ( $M^+ - H_2O$ ), 183, 105, 77
		40,9	8,4	262 ( $M^+ - H_2O$ ), 183, 105, 77
c-3-hepteno	derivados hepteno 5	7-7,3	9,2	
	benzopinacol 2	38,5	- <sup>(a)</sup>	183 ( $M^+ - C_{13}H_{11}O$ ), 105, 77
	hepteno-cetilo (alílico)	37,0	29,2	222, 183, 105, 77
		37,3	28,3	208, 183, 105, 77
	hepteno-cetilo 6 a-d	38,2	8,6	222, 183, 105, 77
		38,7	7,9	208, 183, 105, 77
t-3-hepteno	derivados hepteno 5	14-17	28,8	
	benzopinacol 2	38,3	- <sup>(a)</sup>	183 ( $M^+ - C_{13}H_{11}O$ ), 105, 77
	hepteno-cetilo (alílico)	36,3	15,5	222, 183, 105, 77
		36,7	15,1	237, 208, 183, 105, 77
	hepteno-cetilo 6 a-d	37,5	6	222, 183, 105, 77
		37,8	6,6	208, 183, 105, 77
cumeno	metil estireno 7	11,4		118 ( $M^+$ ), 117 ( $M^+ - 1$ ), 103 ( $M^+ - CH_3$ ), 78
	Ph-CO-CH <sub>3</sub> 8	13,2	5	120 ( $M^+$ ), 105, 77, 51
	Ph-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -OH 9	13,9		136 ( $M^+$ ), 121 ( $M^+ - CH_3$ ), 77, 43
	Ph-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph 10	27,7	79,3	238 ( $M^+$ ), 119 ( $M^+ - C_9H_{11}$ ), 77
	benzopinacol 2	38,4	- <sup>(a)</sup>	183 ( $M^+ - C_{13}H_{11}O$ ), 105, 77

(a) El benzopinacol precipitó en la célula de reacción y no se tuvo en cuenta en el cálculo de los rendimientos.

(b) Picos característicos y fragmentaciones principales de los espectros de masas.

**Tabla IV.** Productos obtenidos en la fotorreacción de compuestos modelo en presencia de BP.

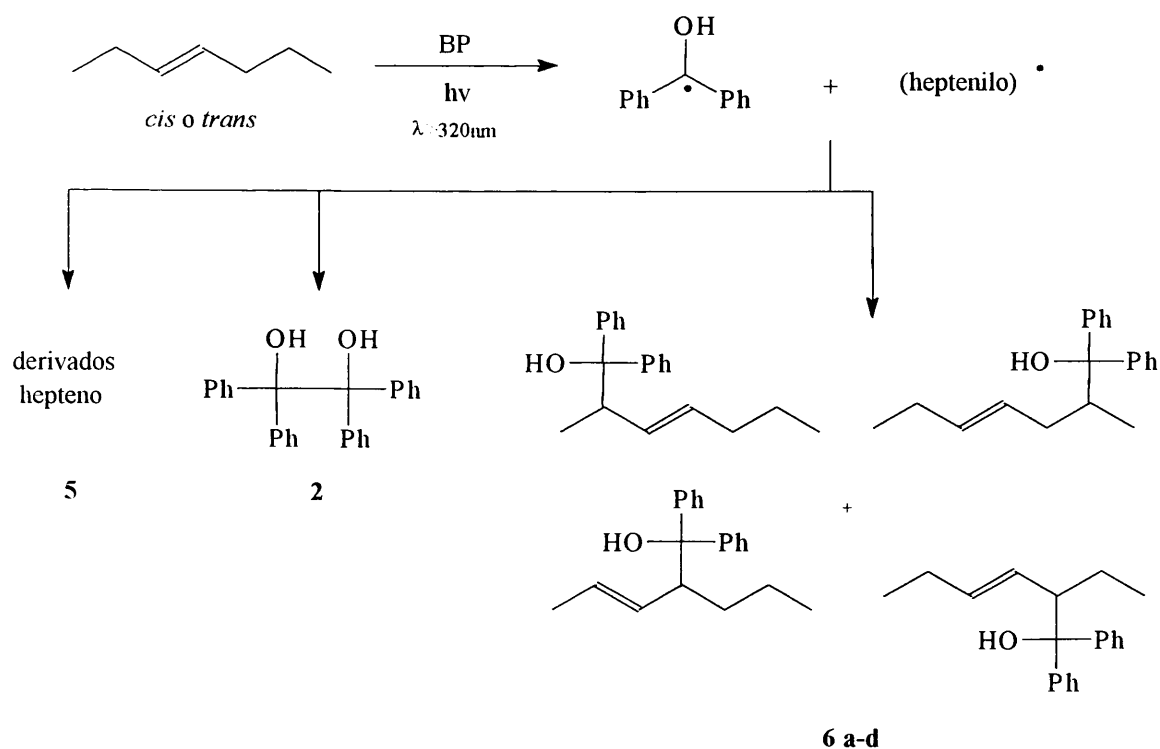
Se encontraron varios picos en las irradiaciones de todos los modelos que corresponden a las diferentes posiciones posibles de los isómeros. Las asignaciones de estos picos en la Tabla IV se han hecho teniendo en cuenta las pequeñas diferencias entre espectros, lo que apoya una estructura particular o excluye otra. En 1-hepteno como sustrato, el pico de masa a 262 ( $M^{+}-H_2O$ ) se ha tomado como característico de una estructura alílica (productos **4a** y **4b**), debido a que su deshidratación será preferente cuando lleve a un esqueleto conjugado. El pico a 39,6 min (producto **3c**) se ha asignado por su fragmento  $m/e = 250$  que corresponde a  $M^{+}-$  Etilo. De los seis posibles isómeros que se pueden obtener (cinco posiciones con hidrógenos que pueden ser capturados más uno, producto de una isomerización alílica), solamente se obtienen cinco productos, lo que está de acuerdo con los estudios de Giering<sup>86</sup> y Winnik<sup>87</sup> y excluye que tenga lugar la fotorreducción directa con hidrógenos metílicos.



Esquema 7. Fotorreacción del 1-hepteno en presencia de BP.

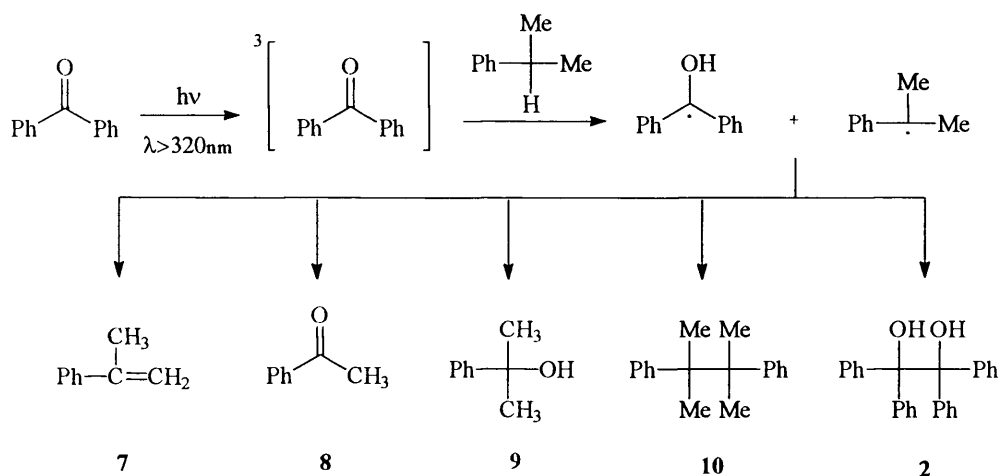
En la fotorreacción de BP en *cis*-3-hepteno y *trans*-3-hepteno se obtienen básicamente los mismos resultados que en 1-hepteno, es decir, un primer grupo de picos que consisten en derivados de hepteno y un segundo grupo correspondiente a estructuras hepteno-cetilo (Tabla IV). Los picos más intensos se han asignado a las tres posibles estructuras alílicas (Esquema 8). Los otros dos picos más pequeños, que presentan las mismas fragmentaciones, aparecen en este grupo que corresponde a los compuestos **6 a-d**.

Estos resultados revelan que la fotorreducción de BP tiene lugar a través de la **captura directa de átomos de hidrógeno principalmente de las posiciones alílicas pero no sólo de ellas, quedando en todos los casos los dobles enlaces del hepteno sin reaccionar**. También parece que no hay reacción a través de los hidrógenos del grupo metilo final del alqueno. Los radicales heptenilo y cetilo formados reaccionan mayoritariamente en la caja de disolvente, pero también se forman dímeros de hepteno y de cetilo (benzopinacol).



**Esquema 8.** Fotorreacción del *c*-3- y *t*-3-hepteno en presencia de BP.

La fotorreacción de cumeno en presencia de BP tiene lugar, como era de esperar, por captura directa del átomo de hidrógeno bencílico en una reacción muy limpia (Esquema 9). No se observó evidencia del acoplamiento entre los radicales cetilo y cumilo.



Esquema 9. Fotorreacción de cumeno en presencia de BP.

### III.3.2. DMPA.

La irradiación de los modelos investigados en presencia de DMPA se realizó de la misma manera que la mencionada para BP. Las muestras no se desgasificaron ya que la presencia de oxígeno no afecta a la fotofragmentación de la DMPA. En general, las fotorreacciones dieron una alta proporción de productos secundarios. Los productos principales se reseñan en la Tabla V. El pico correspondiente al producto mayoritario de todas las irradiaciones se identificó como benzoato de metilo.

Sustrato	Productos	$t_{ret}$	%Rto <sup>a</sup>	m/e <sup>b</sup>
1-hepteno	fotoproductos alifáticos (metilheptanos y otros) <b>18</b>	2-4	10,2	
	octano <b>11</b>	5	2	114 ( $M^+$ ), 85 ( $M^+ - C_2H_5$ ), 71 ( $M^+ - C_3H_7$ )
	benzoato de metilo <b>12</b>	8,1	18,3	136 ( $M^+$ ), 105 ( $M^+ - OCH_3$ ), 77, 51
	Ph-C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -heptano <b>13a,b</b>	24,1 24,8	3,2 5,4	217, 151 ( $M^+ - C_7H_{15}$ ), 105, 77
	Ph-CO-heptano <b>14</b>	25,2	15,4	204 ( $M^+$ ), 133 (ML+13), 120 (ML), 105, 77
	Ph-CO-dímero <b>15</b>	34,9	13,0	302 ( $M^+$ ), 231 ( $M^+ - C_5H_{11}$ ), 203 ( $M^+ - C_7H_{15}$ )
	Ph-CO-heptano-C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph <b>16</b>	41,6	5,4	323 ( $M^+ - OCH_3$ ), 151
	Ph-CO-trímero <b>17</b>	56,2	8,8	400 ( $M^+$ ), 329 ( $M^+ - C_5H_{11}$ ), 280 ( $M^+ - C_8H_7O$ )
<i>c</i> -3-hepteno	fotoproductos alifáticos <b>18</b>	2-4	28,1	
	benzoato de metilo <b>12</b>	8,9	13,3	136 ( $M^+$ )
	Ph-CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <b>19</b>	15,0	5,5	148 ( $M^+$ ), 133 (ML+13), 120 (ML)
	Ph-CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <b>20</b>	18,8	5	162 ( $M^+$ ), 133, 120
	Ph-CO-heptano <b>21a</b>	25,1	5	204 ( $M^+$ ), 162 ( $M^+ - C_3H_7$ )
	<b>21b</b>	25,4	8,3	204 ( $M^+$ ), 148 ( $M^+ - C_4H_9$ )
	Ph-C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -heptano <b>22 a,b</b>	26,9 28	5,8 2,3	217, 151
	Ph-CO-heptano-C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph <b>23 a,b</b>	45,6 45,7	2,1 1	354 ( $M^+$ ), 323 ( $M^+ - OCH_3$ ), 221, 151, 105
<i>l</i> -3-hepteno	fotoproductos alifáticos <b>18</b>	2-4	16,1	
	benzoato de metilo <b>12</b>	8,2	14	136 ( $M^+$ )
	Ph-CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <b>19</b>	14,2	4	148 ( $M^+$ )
	Ph-CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <b>20</b>	18,1	2,9	162 ( $M^+$ )
	Ph-CO-heptano <b>21a</b>	24,4	5,6	204 ( $M^+$ ), 162 ( $M^+ - C_3H_7$ )
	<b>21b</b>	24,7	7,1	204 ( $M^+$ ), 148 ( $M^+ - C_4H_9$ )
	Ph-C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -heptane <b>22 a,b</b>	26,2 27	7,6 8,1	217, 151
	Ph-CO-heptane-C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph <b>23 a,b</b>	44,7 44,8	4 1	323 ( $M^+ - OCH_3$ ), 151, 105

Sustrato	Productos	$t_{ret}$	% Rto <sup>(a)</sup>	m/e <sup>(b)</sup>
cumeno	Ph-CHO <b>24</b>	6,1	- <sup>(a)</sup>	106 ( $M^+$ ), 105, 77
	Ph-CO-CH <sub>3</sub> <b>8</b>	9,9	18,3	120 ( $M^+$ ), 105 ( $M^+ - CH_3$ ), 77, 51
	Ph-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -OH <b>9</b>	10,9	14,1	136 ( $M^+$ ), 121 ( $M^+ - CH_3$ ), 91, 77, 43
	Benzoato de metilo <b>12</b>	11,2	29,6	136 ( $M^+$ ), 105 ( $M^+ - OCH_3$ ), 77
	Ph-COOH <b>25</b>	15,2	- <sup>(a)</sup>	122 ( $M^+$ ), 105 ( $M^+ - OH$ ), 77
	Ph-CO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph <b>26</b>	33,6	7,9	224 ( $M^+$ ), 209 ( $M^+ - CH_3$ ), 119 ( $M^+ - C_7H_5O$ )
	Ph-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph <b>10</b>	35,5	13,9	238 ( $M^+$ ), 119 ( $M^+ - C_9H_{11}$ )
	cumilo-C(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph <b>27</b>	36,7	11,3	270 ( $M^+$ ), 239 ( $M^+ - OCH_3$ ), 151, 119

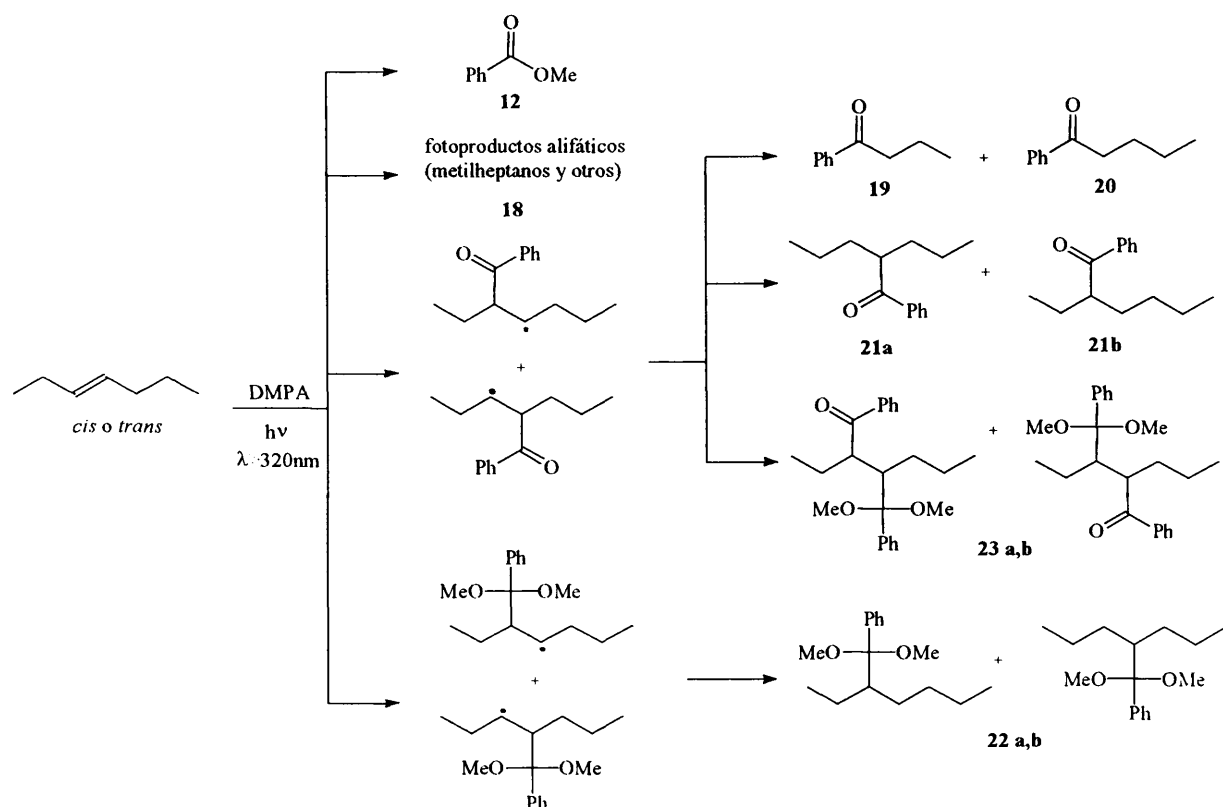
(a) Picos saturados en los espectros de masas.

(b) Picos característicos y fragmentaciones principales en los espectros de masas.

**Tabla V.** Resultados de la fotorreacción de los compuestos modelo en presencia de DMPA.

En la fotorreacción de DMPA / 1-hepteno, se encontraron algunos picos menores que corresponden a octano, metil-heptanos (todos presentan  $M^{+*} = 114$ ) y a otras estructuras alifáticas. Estos productos provienen del ataque del radical metilo producido en la fotorreacción primaria (Esquema 4). El resto de los picos provienen del **ataque directo del radical benzoílo o del radical Ph-C<sup>-</sup>-(OMe)<sub>2</sub> a uno de los extremos del doble enlace**. Teniendo en cuenta el efecto estérico y las reactividades relativas de los dos carbonos se ha supuesto que este ataque se produce en el C<sub>1</sub>. Los tres picos más intensos corresponden, respectivamente, a las estructuras siguientes: benzoil-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>; benzoil-C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> y benzoil-C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>, es decir, Ph-CO-heptano, Ph-CO-dímero y Ph-CO-trímero. El producto con tiempo de retención  $t_r = 41,6$  min corresponde a la estructura Ph-CO-heptano-C(OMe)<sub>2</sub>-Ph (Esquema 10).



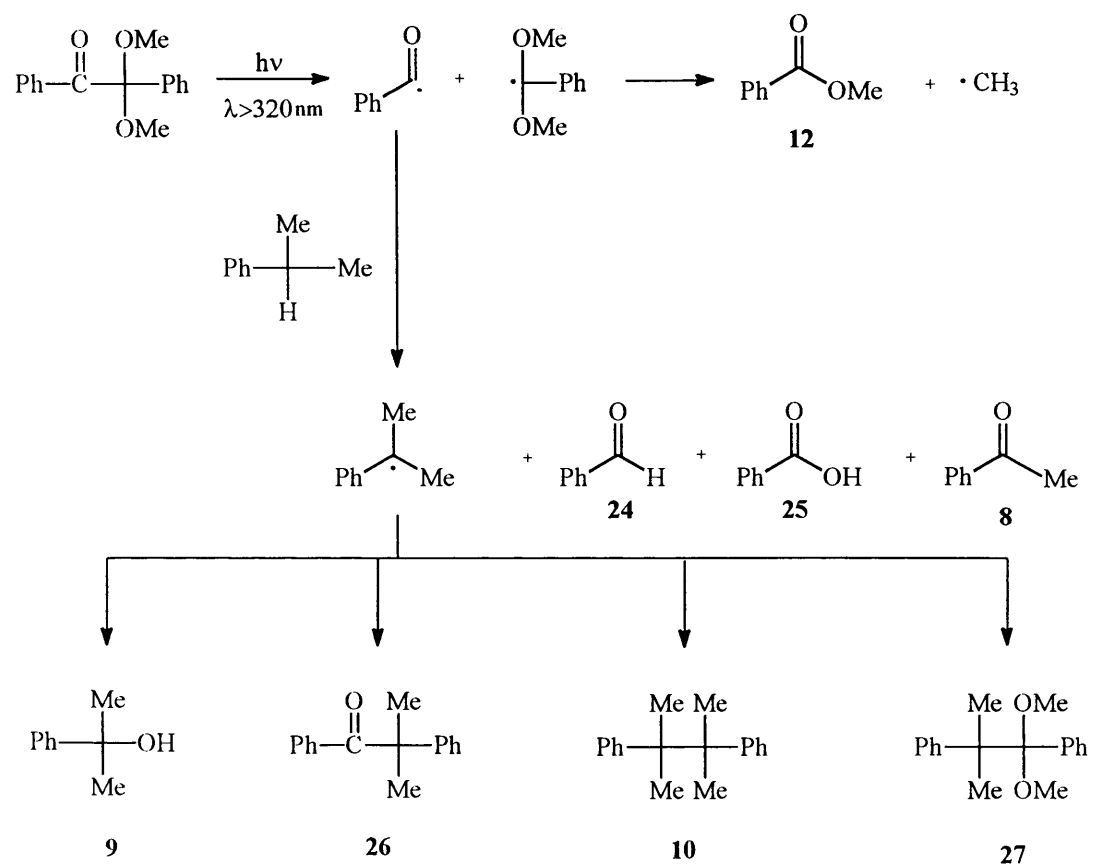


**Esquema 11.** Fotorreacción del *c*-3- y *t*-3-hepteno en presencia de DMPA.

El hecho de que los radicales que surgen de la fragmentación del DMPA ataquen directamente al doble enlace del hepteno explica la diferencia encontrada en los rendimientos cuánticos de fotofragmentación para el fotoiniciador cuando se irradia en 1-hepteno o 3-heptenos. La diferente reactividad de un radical electrofilico frente a un doble enlace terminal o uno disustituido explica que, en este último caso, la reacción tiene lugar más lentamente, favoreciendo la reacción de recombinación en la caja de los radicales primarios formados.

Los productos resultantes de la irradiación de DMPA/cumeno se reflejan en la Tabla V, siendo los picos más intensos los de benzoato de metilo y benzaldehído. La fotorreacción en este medio es la esperada: fragmentación directa de DMPA y reacciones siguientes de los radicales formados (captura de hidrógeno, desproporción y acoplamiento) (Esquema 12). Es de destacar que el radical  $\text{Ph-CO}\cdot$  es capaz de capturar muy eficientemente el hidrógeno de la posición bencílica, ya que en esta reacción se obtiene  $\text{Ph-CHO}$  como producto mayoritario.





**Esquema 12.** Fotorreacción del cumeno en presencia de DMPA.

## **CAPÍTULO IV**

### **FOTOENTRECruzAMIENTO DE MATRICES POLIMÉRICAS EN PRESENCIA DE FOTOINICIADORES DE POLIMERIZACIÓN**

## IV.1 INTRODUCCIÓN.

Para un mejor conocimiento de las reacciones de polimerización fotoiniciada de monómeros (met)acrílicos en matrices poliméricas, se ha realizado, en primer lugar, el estudio de las fotorreacciones de compuestos modelo de la estructura de la matriz polimérica en presencia de fotoiniciadores de polimerización, tal y como se detalla en el Capítulo III de esta memoria. En un segundo paso se pretende el análisis de las reacciones que tienen lugar cuando se irradian las matrices poliméricas en presencia de fotoiniciadores de polimerización y en ausencia de monómero.

Para ello se ha hecho el seguimiento de la desaparición de los dobles enlaces del polímero en el proceso de entrecruzamiento por infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y el estudio de absorción y del transporte de distintos disolventes en los sistemas entrecruzados.

A partir de los resultados obtenidos se pueden deducir las reacciones que tienen lugar en la matriz bajo irradiación en presencia de fotoiniciadores de polimerización, así como características estructurales y morfológicas del sistema, obteniéndose así un mayor conocimiento de la reacción de fotoentrecruzamiento del medio polimérico.

Por tanto, el análisis de las reacciones del medio polimérico, que, posteriormente, será utilizado como “binder” en la fotopolimerización de monómeros acrílicos y metacrílicos, mono- y difuncionales, conduce a un mayor conocimiento del proceso final objeto de nuestro estudio.

## IV.2. ESTUDIO DEL ENTRECRUZAMIENTO POR FT-IR.

El estudio de entrecruzamiento del copolímero de bloque SBS bajo irradiación se ha realizado por seguimiento de las bandas correspondientes a los dobles enlaces de las secuencias de polibutadieno por FT-IR.

La espectroscopía infrarroja es una herramienta de amplia aplicación tanto para el análisis estructural como para la determinación de la composición de muestras inorgánicas, orgánicas o poliméricas. Es una técnica relativamente sencilla y no destructiva que permite el manejo de todo tipo de muestras, proporcionando datos cualitativos y cuantitativos de alta fiabilidad.

La solución al problema de la baja sensibilidad en la espectroscopía infrarroja convencional es la interferometría. Un interferómetro es un dispositivo óptico que permite una perfecta discriminación respecto de la frecuencia, con la ventaja adicional, de poder realizar el análisis de la energía transmitida en tiempo real. El análisis del interferograma en función de la frecuencia permite obtener la intensidad integrada de cada componente en función de la longitud de onda. La radiación es digitalizada y el espectro computerizado a partir del interferograma.

Dentro de este estudio, se describe a continuación el análisis de la reacción de entrecruzamiento que sufre la matriz de polímero al ser irradiada en presencia de un fotoiniciador. Esto se ha realizado por medida de las variaciones que sufren las bandas características de doble enlace presentes en las secuencias de polibutadieno. Los filmes se preparan como se describe en el Capítulo VII.1. y están constituidos por el polímero SBS y el fotoiniciador (BP y DMPA) al 2% en peso. Las muestras se irradian bajo atmósfera inerte, y a distintos intervalos de tiempo se registra el espectro infrarrojo midiendo el valor de absorbancia de las bandas características de doble enlace de la matriz.

Las bandas características de doble enlace de la matriz SBS son aquéllas que corresponden a las deformaciones en el plano del doble enlace *cis* ( $700\text{ cm}^{-1}$ ), que se superpone con la banda del C-H bencílico, doble enlace *trans* ( $967\text{ cm}^{-1}$ ) y doble enlace vinílico ( $910\text{ cm}^{-1}$ ).

(a) En los sistemas SBS/BP se observan pequeños incrementos y disminuciones de las tres bandas, que no siguen una tendencia definida. Incluso para tiempos de irradiación muy largos, estas pequeñas modificaciones no parece que supongan una variación sustancial en la concentración total de doble enlace en la matriz (Figura 2).

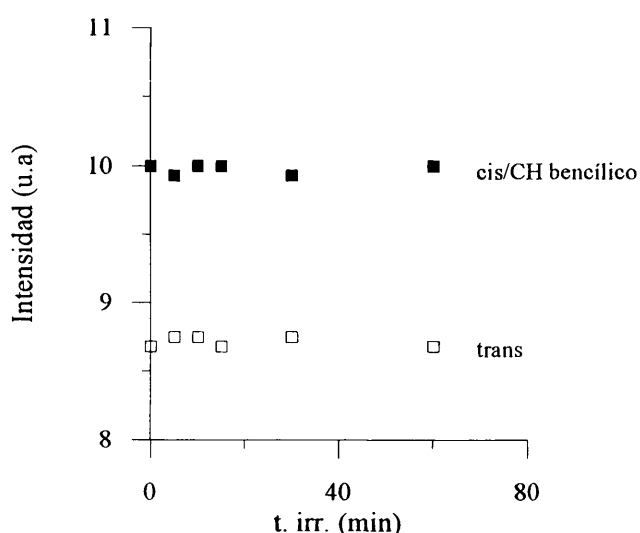
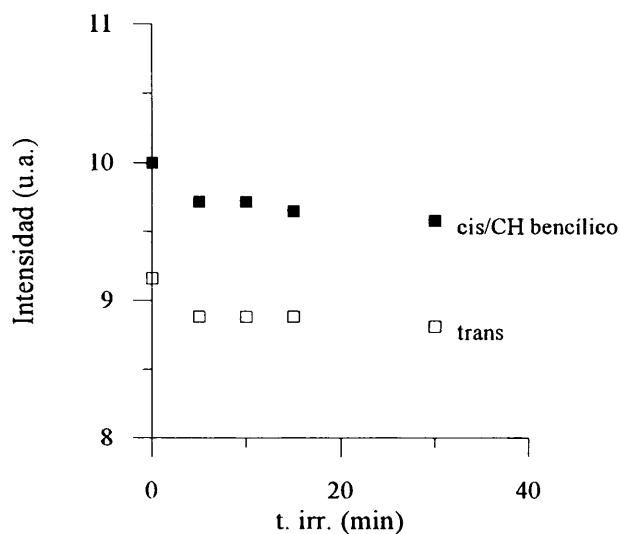


Figura 2. Variación de las bandas de doble enlace para los sistemas SBS / BP con el tiempo de irradiación.

Esto parece indicar que la BP actúa capturando un hidrógeno en posición alílica con respecto al doble enlace de las secuencias de polibutadieno formándose un radical alílico de cadena que rápidamente da un proceso de isomerización de doble enlace, de ahí que las bandas de infrarrojo correspondientes a los dobles enlaces no sufran cambios significativos.

Este resultado coincide con el mecanismo hallado para la reacción de los sistemas BP/heptenos, y confirma que estos compuestos son un buen modelo para predecir las reacciones de dobles enlaces similares en medio sólido.

(b) En los sistemas SBS/DMPA se observa un descenso progresivo de la intensidad de las bandas de doble enlace con el tiempo de irradiación, indicando que existe desaparición de los dobles enlaces de la matriz polimérica (Figura 3).



**Figura 3.** Variación de las bandas de doble enlace para el sistema SBS/DMPA.

Este hecho confirma que el mecanismo de actuación de DMPA en medios sólidos poliméricos es, como el descrito para los modelos, el ataque directo a los dobles enlaces por parte de los radicales primarios.

Los filmes, una vez irradiados, se sumergen inmediatamente en cloroformo manteniéndose a 25°C durante 24 horas. Resultaron insolubles y el hinchamiento que se produce corrobora la existencia de reacciones de entrecruzamiento en la matriz de SBS.

### **IV.3. TRANSPORTE DE LOS DISOLVENTES A TRAVÉS DE LOS SISTEMAS ENTRECruzADOS SBS-DMPA.**

#### **IV.3.1. Introducción.**

El estudio de la absorción y difusión de líquidos orgánicos en polímeros es un área importante de investigación que encuentra gran número de aplicaciones. Éstas incluyen la liberación controlada de fármacos y pesticidas<sup>88</sup>, ósmosis reversa<sup>89</sup>, microelectrónica<sup>90</sup>, ultrafiltración<sup>91</sup>, electrodialisis<sup>92</sup>, etc. El uso extendido de estos sistemas entrecruzados como capas barrera, membranas y recubrimientos<sup>93</sup> hace que el estudio del comportamiento de estos materiales frente a líquidos sea de gran importancia técnica. Para conocer la capacidad de un material como membrana para una aplicación específica es esencial adquirir un amplio conocimiento de las interacciones moleculares de líquidos en membranas poliméricas.

El fenómeno de la absorción e hinchamiento de un sistema formado por un polímero entrecruzado y un disolvente tiene lugar a través de la penetración del disolvente en la red tridimensional del polímero, hinchándolo. El grado de hinchamiento depende de la interacción entre el polímero y el disolvente, lo que está condicionado por la estructura del polímero, su morfología y la naturaleza del líquido penetrante, y viene definido por:

- (1) el potencial de hinchamiento y
- (2) un potencial elástico (que está determinado por la densidad de entrecruzamiento)

El equilibrio se alcanza cuando estos dos potenciales, que actúan en sentidos opuestos, se igualan. A medida que la red entrecruzada se va hinchando por la acción del disolvente, los puntos de unión y las cadenas se van forzando para acomodar el incremento de volumen provocado por la entrada del disolvente. Al mismo tiempo, tiene lugar una fuerza opuesta que tiende a llevar a las cadenas de la red a su conformación más probable. Según aumenta el volumen de disolvente aumenta la fuerza de expansión y también lo hace esta fuerza de contracción. El equilibrio se consigue cuando estas dos fuerzas, la entropía de disolución y las fuerzas de contracción de la red polimérica, se igualan. Los valores del hinchamiento en el equilibrio están relacionados con la naturaleza del sistema polímero-disolvente y dan información acerca de la naturaleza del entrecruzamiento.

Flory propuso una analogía entre el equilibrio de hinchamiento y el equilibrio osmótico<sup>94</sup>. En esta analogía la fuerza de contracción de la matriz hinchada se considera equivalente a la presión osmótica. Estas consideraciones sobre el hinchamiento de redes poliméricas llevan a establecer una relación fundamental entre el hinchamiento y la naturaleza del polímero y del disolvente<sup>95</sup>. La extensión del hinchamiento es inversamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento en la red y es muy dependiente de la temperatura y del disolvente empleado.

La absorción y la desorción de un disolvente por un filme polimérico producen cambios estructurales que acompañan al transporte de líquidos. Estos cambios estructurales originan una reorganización de los segmentos de polímero que afectan al comportamiento cinético que, en definitiva, es consecuencia del volumen libre total y de la distribución del disolvente en el sistema polimérico<sup>96,97</sup>. Por tanto, la absorción depende de la movilidad del disolvente dentro del polímero así como de la disponibilidad de volumen libre. En polímeros elastoméricos, por encima de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), las cadenas de polímero se amoldan tan rápidamente a la presencia de las moléculas de disolvente que no se producen anomalías significativas en la difusión.

Son muchos los trabajos en el campo de la difusión y permeabilidad de gases y líquidos en polímeros<sup>98-101</sup> y en el de las interacciones polímero-disolvente<sup>102-106</sup> citados en la bibliografía. Se ha investigado el comportamiento de absorción y de difusión de gran variedad de líquidos orgánicos a través de una serie de membranas poliméricas<sup>107</sup>. Se ha utilizado el método de absorción de disolvente para investigar la morfología de un copolímero de bloque SBS<sup>108</sup>, la dependencia del transporte en función de la estructura del polímero<sup>102-106</sup>, el efecto de la densidad de entrecruzamiento en la difusión<sup>109</sup> y la influencia de la temperatura<sup>110-112</sup> que permite estimar los parámetros de activación a partir de una expresión tipo Arrhenius.

Las teorías de transporte existentes, basadas en parámetros macroscópicos, son difíciles de interpretar en cuanto a las interacciones que tienen lugar a nivel molecular entre las matrices poliméricas y las moléculas que difunden a través de ellas.



En este Capítulo se incluyen los trabajos realizados de absorción e hinchamiento sobre distintas muestras formadas por el sistema SBS/fotoiniciador, irradiadas en atmósfera de nitrógeno a distintos tiempos, para obtener diferentes densidades de entrecruzamiento. Se han empleado dos disolventes, cloroformo y tolueno, buenos disolventes del polímero sin entrecruzar, estudiándose el comportamiento de absorción, el mecanismo de transporte, la influencia del disolvente y del entrecruzamiento, así como la variación de los distintos parámetros cinéticos y termodinámicos con la temperatura.

#### IV.3.2. *Comportamiento de absorción.*

La absorción de líquidos en membranas poliméricas está condicionada por el proceso de difusión. La difusión de líquidos y los procesos de relajación en un polímero elastomérico por encima de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), están gobernados, principalmente, por la movilidad de los segmentos de las cadenas que a su vez viene controlada por el volumen libre total y por su distribución dentro de la matriz polimérica<sup>97</sup>. En sistemas elásticos, las cadenas de polímero se ajustan tan rápidamente a la presencia de las moléculas de disolvente que no se producen anomalías significativas en la difusión, respondiendo al mecanismo de Fick (ver más adelante. Página 57).

El equilibrio de hinchamiento se alcanza cuando ya no se observa ningún cambio significativo en el peso de la muestra durante un período largo de tiempo. Los resultados de los experimentos de difusión se suelen expresar como moles de disolvente absorbido por 100 g de polímero entrecruzado ( $Q_t$  mol%):

$$Q_t \text{ mol\%} = \frac{\text{peso de disolvente absorbido} / \text{Pm del disolvente}}{\text{peso del polímero}} \times 100 \quad [13]$$

Los resultados de absorción e hinchamiento se interpretan en términos de moles de disolvente absorbido por 100 g de polímero entrecruzado frente a la raíz cuadrada del tiempo,  $t^{1/2}$ . En la Figura 4 se muestran las curvas de difusión de tolueno en el sistema SBS/fotoiniciador (DMPA) irradiado a distintos tiempos.

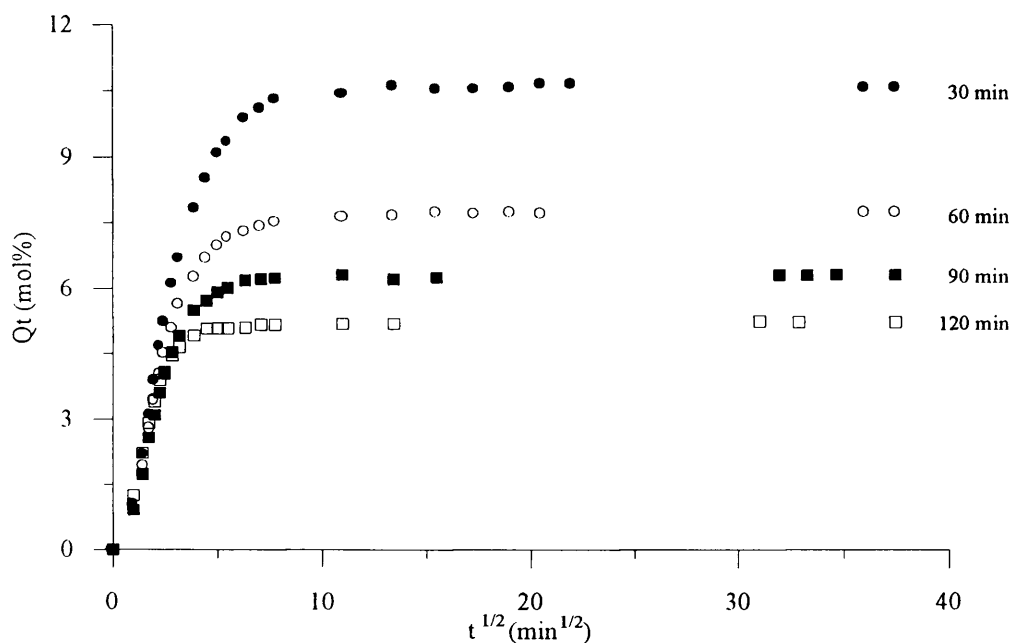


Figura 4. Curvas de absorción del sistema SBS / DMPA irradiado a distintos tiempos en tolueno a 25°C.

En la Figura 4 se observa que la forma y naturaleza de las curvas de absorción para todos los sistemas es similar. La parte inicial de la curva presenta una ligera forma sinusoidal que desaparece conforme va aumentando el tiempo. Esta forma está asociada al tiempo que necesitan las cadenas de polímero para responder a la fuerza de hinchamiento y reordenarse para acomodar las moléculas de disolvente<sup>113</sup>. Inicialmente la velocidad de hinchamiento es muy alta debido al gran gradiente de concentración, encontrándose la muestra polimérica bajo una intensa fuerza de disolución, fuerza que tiende a disolver al polímero. Como este gradiente de concentración va disminuyendo con el tiempo también lo hace la velocidad de hinchamiento y en el equilibrio la diferencia de concentraciones es prácticamente cero.

Cuando se utiliza cloroformo como disolvente las muestras irradiadas presentan el mismo comportamiento de absorción y las curvas tienen el mismo perfil (Figura 5).

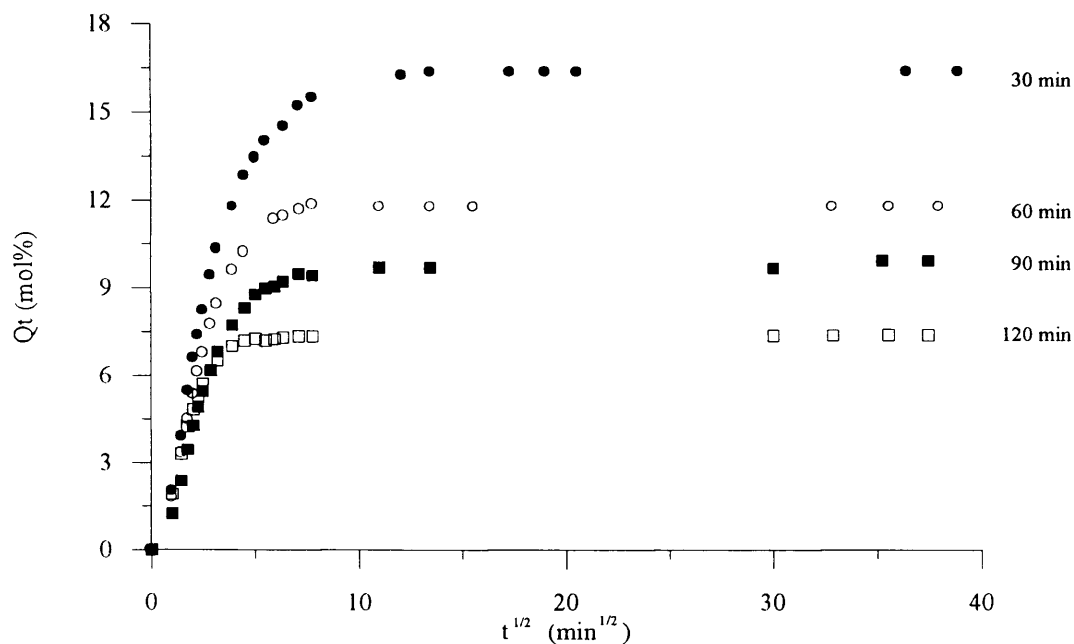


Figura 5. Curvas de absorción del sistema SBS/DMPA a distintos tiempos de irradiación en cloroformo a 25°C.

Independientemente del disolvente empleado en los estudios de absorción (tolueno o cloroformo) el valor del hinchamiento en el equilibrio ( $Q_{eq}$ ) disminuye con el tiempo de irradiación, es decir, con la extensión del entrecruzamiento (Tabla VI).

Otro parámetro de gran utilidad relacionado directamente con el entrecruzamiento es la fracción en volumen de matriz entrecruzada en el gel hinchado ( $v_r$ ). Este valor se determina a partir de la siguiente expresión<sup>114</sup>:

$$v_r = \left( 1 + \frac{dp}{ds} \left( \frac{M_{eq}}{M_0} \right) - \frac{dp}{ds} \right)^{-1} \quad [14]$$

donde  $M_{eq}$  es la cantidad de disolvente absorbido en el equilibrio,  $M_0$  el peso inicial del polímero y  $d_p$  y  $d_s$  las densidades del polímero y del disolvente, respectivamente.

tiempo de irradiación (min)	Tolueno		Cloroformo	
	$Q_{eq}$ (mol %)	$v_r$	$Q_{eq}$ (mol %)	$v_r$
30	10,58	0,095	16,35	0,079
60	7,73	0,130	11,77	0,108
90	6,31	0,160	9,94	0,127
120	5,23	0,194	7,39	0,169

**Tabla VI.** Valores de  $Q_{eq}$  (mol %) y  $v_r$  en ambos disolventes para las muestras irradiadas a 25°C.

Tal como era de esperar, se observa también que al aumentar el tiempo de irradiación y, por tanto, el entrecruzamiento, la fracción en volumen del polímero entrecruzado en el gel hinchado ( $v_r$ ) aumenta (Tabla VI).

#### *Efecto del disolvente.*

El grado de hinchamiento de un polímero por diversos disolventes depende, en principio, de las diferencias en los parámetros de solubilidad de los disolventes, de la forma y tamaño de la molécula penetrante y de las posibles interacciones polares entre polímero y disolvente.

El tolueno tiene un volumen molar de 106,85 cm<sup>3</sup>/mol y el cloroformo de 80,20 cm<sup>3</sup>/mol. De ahí que resulte lógico que los valores de  $Q_t$  y  $Q_{eq}$  (mol%) sean mayores en los sistemas estudiados en cloroformo, tal como se refleja en la Figura 5 y en la Tabla VI. La interacción polar entre el cloroformo y las cadenas de la matriz entrecruzada también es algo mayor en el caso de éste respecto al tolueno tal como se verá posteriormente al determinar los parámetros de interacción.

#### IV.3.3. *Mecanismo de transporte.*

En general, los fenómenos de difusión y transporte en polímeros se han clasificado de acuerdo con la velocidad relativa a la que se mueve el penetrante y los segmentos de polímero<sup>119</sup>. Esta clasificación da lugar a tres tipos básicos de comportamiento:

a) **Caso I o difusión tipo Fick**, donde la velocidad de difusión del penetrante es mucho menor que la de los segmentos de polímero. El equilibrio de absorción se alcanza rápidamente y el proceso no depende de la cinética de hinchamiento. Las características de la difusión fickiana son las siguientes:

- Las curvas de absorción y desorción son función de la raíz cuadrada del tiempo y lineales en la etapa inicial.
- Por encima de la parte lineal ambas curvas son cóncavas respecto a la abscisa.
- Las curvas de absorción reducidas correspondientes a filmes de diferente espesor se pueden superponer.
- Cuando el coeficiente de difusión ( $D$ ) es constante, las curvas de absorción y desorción coinciden en todo el rango de temperaturas.
- La dependencia de  $D$  con la temperatura puede expresarse como una relación tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [15]$$

$D_0$  es el factor preexponencial,  $E_a$  es la energía de activación del proceso de difusión y  $R$  la constante de los gases.

b) **Caso II<sup>116</sup>, mecanismo no fickiano**, en el que la difusión del penetrante es mucho más rápida que cualquier otro proceso simultáneo de relajación. En este caso, el proceso de absorción depende fuertemente de la cinética de hinchamiento.

- c) **Difusión anómala**, tiene lugar cuando la movilidad del penetrante y la relajación de los segmentos de polímero son comparables. Se han propuesto gran cantidad de modelos para explicar las desviaciones de la ley de Fick, pero todos ellos están diseñados para describir sólo ciertos aspectos del comportamiento. Algunos de estos son: el modelo de relajación de primer orden de Berens-Hopfenberg<sup>99</sup> que considera la absorción como dos procesos independientes, difusión fickiana y relajación molecular. El modelo de combinación<sup>117</sup> de difusión, tipo Fick y caso II, que tiene en cuenta las tensiones internas resultantes del hinchamiento del polímero y considera la velocidad de penetración del disolvente como consecuencia directa del efecto de las tensiones internas. Tanto el coeficiente de difusión como la velocidad se suponen constantes. Los modelos de absorción dual<sup>118</sup> suponen que las moléculas de penetrante están divididas en dos poblaciones, una disuelta en el polímero que es capaz de difundirse, y otra absorbida dentro de los poros y parcialmente inmovilizada.

Para elastómeros, el proceso de difusión se describe generalmente por la teoría de Fick, controlado por un proceso independiente de la concentración, mientras que para sistemas poliméricos por debajo de  $T_g$  aparecen diversas anomalías no-fickianas. Para establecer el modo de transporte dentro de una membrana polimérica mediante el análisis de los datos de absorción, estimando los valores numéricos de  $n$ , se suele utilizar la relación empírica<sup>118-123</sup> [16]:

$$\log\left(\frac{Q_t}{Q_{eq}}\right) = \log k + n \log t \quad [16]$$

donde  $Q_t$  y  $Q_{eq}$  son la absorción de disolvente en mol% a tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente,  $k$  depende de las características estructurales del polímero y de su interacción con el disolvente y  $n$  indica el tipo de mecanismo de transporte.

Para un valor de  $n = 0,5$ , el transporte es de tipo fickiano. Si  $n = 1$ , se encuadra en el caso II y el proceso de difusión se denomina no fickiano y para un valor de  $n$  comprendido entre 0,5 y 1, se dice que el mecanismo es anómalo.

Los valores obtenidos para  $n$  y  $k$  en todos los sistemas estudiados y a las diferentes temperaturas se presentan en la Tabla VII.

disolvente	T <sup>a</sup> (°C)	n				k x 10 <sup>2</sup> (g g <sup>-1</sup> min <sup>-n</sup> )			
		tiempo de irradiación (min)				tiempo de irradiación (min)			
		30	60	90	120	30	60	90	120
tolueno	25	0,81	0,79	0,76	0,62	11,86	14,65	16,25	27,92
	45	0,74	0,71	0,69	0,58	18,11	19,31	21,40	35,44
	60	0,60	0,59	0,58	0,56	21,63	26,18	27,16	36,30
cloroformo	25	0,68	0,66	0,65	0,55	15,31	18,28	19,80	30,62

**Tabla VII.** Análisis del tipo de mecanismo de transporte de ambos disolventes a diferentes temperaturas.

Los relativamente altos valores de  $k$  parecen indicar que los disolventes empleados interaccionan con la matriz entrecruzada. El valor de  $k$  aumenta con la temperatura, debido probablemente, a un aumento del movimiento segmental.

Dado que la matriz (SBS) es un polímero morfológicamente heterogéneo en cuanto a que presenta una fase elastomérica (secuencias de polibutadieno) y otra vítrea (secuencias de poliestireno), la difusión es, probablemente, mezcla de un transporte de tipo fickiano (secuencias de PB) y otro de tipo no-fickiano (PS) de menor contribución, dado que representa el 30 % del total.

Los valores de  $n$  obtenidos, entre 0,55 y 0,8, concuerdan con esta interpretación. La disminución del valor de  $n$  en todos los casos al aumentar el tiempo de irradiación parece indicar que el mecanismo de transporte se modifica gradualmente al aumentar el grado de entrecruzamiento.

La aproximación al valor de  $n = 0,5$ , que correspondería a un mecanismo de transporte de tipo fickiano, podría asociarse a la pérdida del carácter difásico como consecuencia del entrecruzamiento. Éste tendría lugar, de acuerdo con los resultados reseñados en el estudio de los modelos y del fotoentrecruzamiento, por acoplamiento de radicales bencilo y alquilo, dando lugar, a medida que aumenta el entrecruzamiento, a un sistema cada vez más monofásico.

#### IV.3.4. Difusión, Solubilidad y Permeabilidad.

El transporte de disolvente en una membrana polimérica se ha descrito<sup>97</sup> por la segunda Ley de Difusión de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [17]$$

donde  $c$  es la concentración del material que difunde en la dirección del eje  $x$  y  $t$  es el tiempo de difusión (s). Integrando la expresión anterior:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = 1 - \left( \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2} \right] \quad [18]$$

siendo  $h$  el espesor de la membrana. A bajas concentraciones la ecuación queda finalmente reducida a:

$$D = \pi \left( \frac{h \theta}{4 Q_{eq}} \right)^2 \quad [19]$$

siendo  $\theta$  la pendiente de las curvas de absorción antes de alcanzar el 50% del valor del equilibrio;  $h$  el espesor inicial de la muestra de polímero y  $Q_{eq}$  tiene el mismo significado que anteriormente. Los valores estimados de los coeficientes de difusión ( $D$ ) se muestran en la Tabla VIII y se han determinado a partir de la ecuación [19]<sup>118-121,124,125</sup>.



El coeficiente de difusión aumenta con la temperatura, como era de esperar, pero lo hace también con el aumento del tiempo de irradiación, es decir, con el entrecruzamiento, lo cual, en principio, no resulta lógico, si bien la causa podría ser aquí también el cambio de morfología y de mecanismo de transporte debido a la desaparición del carácter difásico con el entrecruzamiento.

Disolvente	T <sup>a</sup> (°C)	<i>D</i> x 10 <sup>7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )			
		tiempo de irradiación (min)			
		30	60	90	120
tolueno	25	5,12	6,74	8,22	10,45
	45	7,23	9,13	10,14	11,51
	60	9,61	11,70	13,11	15,23
cloroformo	25	3,72	5,64	6,69	7,68

**Tabla VIII.** Valores de los coeficientes de difusión (*D*) a diferentes temperaturas.

La absorción describe la penetración inicial de las moléculas de disolvente (solubilidad) y la dispersión de éstas dentro de la matriz polimérica. El coeficiente de absorción (*S*) se ha calculado a partir del equilibrio de hinchamiento usando la relación <sup>124</sup> :

$$S = \frac{M_{eq}}{M_0} \quad [20]$$

donde *M<sub>eq</sub>* y *M<sub>0</sub>* tienen el mismo significado que en los casos anteriores.

El coeficiente *S* es un parámetro termodinámico que depende de la fuerza de las interacciones en la mezcla polímero-disolvente. Es un indicador directo de las moléculas de disolvente absorbidas en la matriz de SBS entrecruzado.

La permeabilidad está referida a un proceso colectivo de difusión y absorción. El coeficiente de permeabilidad <sup>124, 125</sup>,  $P$ , se puede definir como:

$$P = D \cdot S \quad [21]$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $S$  el coeficiente de absorción. Los valores de estos coeficientes se muestran en la Tabla IX.

disolvente	Tª (°C)	$S$ (g g <sup>-1</sup> )				$P$ (DS) x 10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )			
		tiempo de irradiación (min)				tiempo de irradiación (min)			
		30	60	90	120	30	60	90	120
tolueno	25	9,75	7,12	5,82	4,82	4,99	4,80	4,78	5,05
	45	9,40	6,90	5,42	4,32	6,80	6,30	5,49	5,40
	60	9,42	6,43	5,70	5,30	9,05	7,52	7,47	8,07
cloroformo	25	19,52	14,05	11,86	8,82	7,32	7,69	7,90	6,67

**Tabla IX.** Coeficientes de absorción ( $S$ ) y de permeabilidad ( $P$ ) para las muestras irradiadas de SBS / DMPA.

Los valores del coeficiente de absorción  $S$  disminuyen con el tiempo de irradiación. Al ser una medida directa del número de moléculas de disolvente que ingresan en la matriz entrecruzada, el aumento del tiempo de irradiación, o lo que es lo mismo del entrecruzamiento, nos lleva a un menor valor de  $S$ , es decir, el número de moléculas de disolvente absorbidas disminuye con el grado de entrecruzamiento. Con la temperatura no se observa una tendencia clara siendo los valores del mismo orden de magnitud.

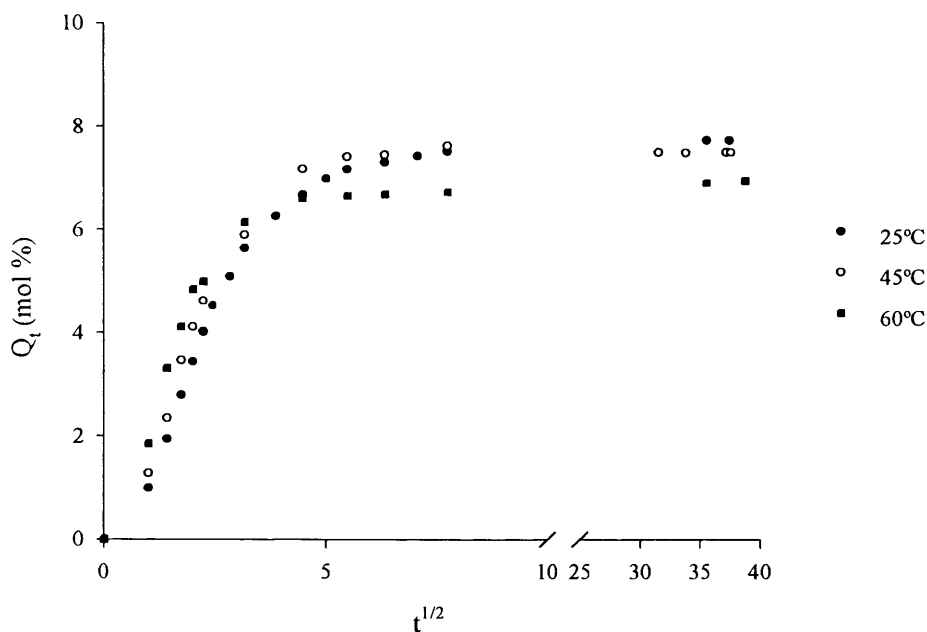
En cloroformo, la magnitud del coeficiente  $S$  es aproximadamente el doble que para tolueno, confirmando su mayor hinchamiento en el equilibrio,  $Q_{eq}$ .

En cuanto al coeficiente de permeabilidad ( $P$ ), no se observan cambios destacables con el entrecruzamiento. Se aprecia, sin embargo, un aumento de dicho valor con la temperatura y un incremento apreciable en cloroformo respecto al tolueno.

### *Efecto de la temperatura.*

Los experimentos de difusión se han llevado a cabo a diferentes temperaturas: 25°C, 45°C y 60°C, con el fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre la difusión en sistemas entrecruzados SBS-DMPA.

Al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de difusión. Sin embargo, el valor de  $Q_{eq}$  disminuye ligeramente debido, probablemente, al aumento de la velocidad de desorción con la temperatura. En la Figura 6 se representan las curvas de  $Q_t$  frente a  $t^{1/2}$  para el sistema SBS/DMPA irradiado 60 minutos a distintas temperaturas.



**Figura 6.** Dependencia con la temperatura de  $Q_t$  mol % (SBS/DMPA irradiado 60 min) en tolueno.

Para todos los casos, la pendiente de la parte lineal de la curva de absorción aumenta con la temperatura indicando que el proceso de difusión está activado por la temperatura. La forma de las curvas es la misma para todos los sistemas estudiados, lo que implica que el proceso de absorción de disolvente tiene lugar por el mismo mecanismo que a temperatura ambiente. Haciendo uso de la ecuación de Arrhenius [15] se calculan los valores de la energía de activación ( $E_a$ ) del proceso de difusión (Figura 7), que se dan en la Tabla X.

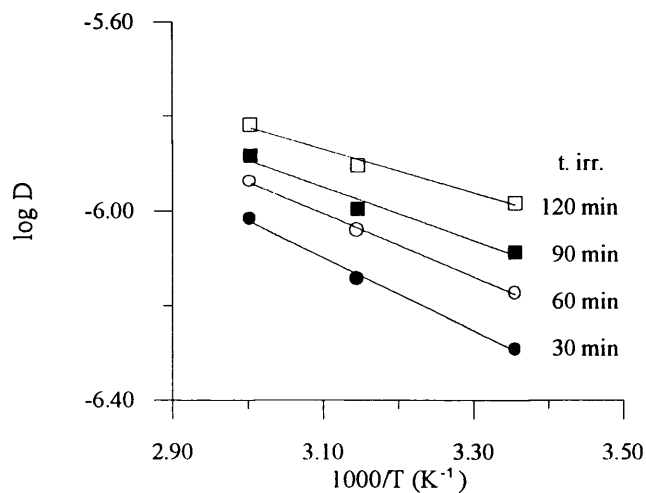


Figura 7. Representación de  $\log D$  frente a  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) para el cálculo de la  $E_a$ .

tiempo de irradiación (min)	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
30	14,79
60	12,71
90	10,80
120	8,83

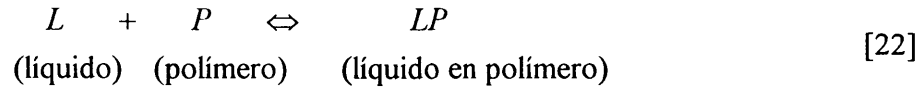
Tabla X. Valores de la energía de activación del proceso de difusión.

Los valores son relativamente bajos indicando una alta interacción disolvente-polímero, observándose un descenso de la energía de activación con el aumento de entrecruzamiento (mayor tiempo de irradiación) como consecuencia del aumento del coeficiente de difusión con el aumento de entrecruzamiento, ya indicado.

El descenso del valor de  $Q_{eq}$  al aumentar la temperatura se atribuye al incremento de la velocidad de desorción, respecto a la de absorción cerca del equilibrio, produciéndose un descenso del valor máximo de absorción del disolvente en el equilibrio, incluso aunque exista un aumento del volumen libre y de la movilidad de los segmentos. También el coeficiente de difusión  $D$  aumenta con la temperatura, tal como se observa en la Tabla VIII.

#### IV.3.5. *Parámetros cinéticos y termodinámicos.*

La constante de absorción en el equilibrio  $K_s$  puede calcularse considerando que éste ocurre en la fase líquida a presión y temperatura constante:



por tanto, la constante termodinámica de equilibrio  $K_{eq}$ :

$$K_{eq} = \frac{a_{LP}}{a_L \cdot a_P} \quad [23]$$

donde  $a_{LP}$ ,  $a_L$  y  $a_P$  son las actividades del líquido absorbido en el polímero, del líquido y del polímero, respectivamente. Sin embargo, para el líquido y el polímero en sus estados puros, las actividades del líquido y del polímero puros son la unidad:

$$K_{eq}(a_L \cdot a_P) = K_s = a_{LP} \quad [24]$$

Durante el proceso de absorción-desorción, si no tienen lugar reacciones químicas entre el polímero y el disolvente,  $K_s$ , constante de absorción termodinámica, puede obtenerse directamente midiendo la ganancia de peso en los filmes poliméricos:

$$K_s = a_{LP} = \frac{\text{número de moles de disolvente absorbido}}{\text{peso del filme polimérico}} \quad [25]$$

o también

$$K_s = \frac{\text{moles de disolvente}}{\text{gramos de polímero}} \quad [26]$$

Es posible calcular los valores de la constante de absorción en el equilibrio para sistemas polímero-disolvente a partir de los datos de absorción en el equilibrio (Tabla XI).

tiempo de irradiación (min)	$K_s \times 10^2$ (mol%)	
	Tolueno	Cloroformo
30	10,6	16,3
60	7,7	11,7
90	6,3	9,9
120	5,2	7,4

**Tabla XI.** Valores de la constante de absorción de equilibrio a 25°C en tolueno y cloroformo.

A partir de la ecuación de Van't Hoff <sup>125</sup> se pueden calcular la entropía estándar ( $\Delta S^\circ$ ) y la entalpía estándar ( $\Delta H^\circ$ ) para el proceso de absorción:

$$\log K_s = \frac{\Delta S^\circ}{2,303 R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} \quad [27]$$

siendo  $K_s$  la constante de absorción termodinámica<sup>126</sup>. Representando  $\log K_s$  frente a  $1/T$  y por análisis de regresión lineal se estiman los valores de  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H^\circ$ . La energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ) del proceso se obtiene a partir de los valores de la entropía estándar y de la entalpía estándar utilizando la expresión:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad [28]$$

tiempo de irradiación (min)	$-\Delta H^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S^{\circ}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
30	0,86	23,55	6,16
60	1,09	24,97	6,35
90	2,55	31,54	6,85
120	4,00	38,03	7,33

**Tabla XII.** Parámetros termodinámicos para el sistema SBS/DMPA irradiado a distintos tiempos en tolueno.

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla XII. Los valores de  $\Delta S^{\circ}$  son negativos lo que implica que se mantiene la estructura del disolvente en estado líquido, incluso absorbido dentro del polímero. El valor negativo más pequeño de  $\Delta S^{\circ}$  corresponde al menor tiempo de irradiación. Los valores de la entalpía estándar son también negativos y el proceso de absorción es un proceso exotérmico. Los valores de la energía libre son positivos y de pequeña magnitud y aumentan ligeramente con el grado de entrecruzamiento, estando el proceso menos impedido a tiempos de irradiación menores.

Durante la absorción y la difusión de los disolventes a través de la membrana polimérica tiene lugar una reorganización estructural en la matriz polimérica pudiéndose inducir el comportamiento cinético.

Este comportamiento depende principalmente de la movilidad de los segmentos y de la disponibilidad de volumen libre dentro de la matriz. El proceso se puede estudiar mediante una ecuación de velocidad de primer orden <sup>124,127</sup>:

$$\frac{dC}{dt} = k'(C_{\infty} - C_t) \quad [29]$$

integrando

$$k't = 2,303 \cdot \log \left( \frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C_t} \right) \quad [30]$$

donde  $k'$  es la constante de velocidad de primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ),  $C_t$  y  $C_{\infty}$ , representan las concentraciones del material que difunde a tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente.

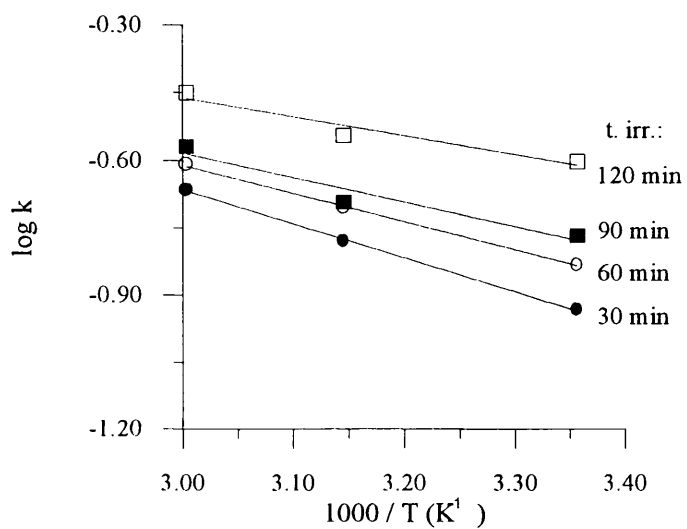
Representando  $\log (C_{\infty} - C_t)$  frente a  $t$  se pueden estimar los valores de la constante de velocidad que aparecen en la Tabla XIII.

disolvente	T <sup>a</sup> (°C)	k' x 10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )			
		tiempo de irradiación (min)			
		30	60	90	120
tolueno	25	11,6	14,7	17,1	25,0
	45	16,6	19,6	20,3	28,5
	60	21,5	24,5	27,0	35,5
cloroformo	25	11,7	13,4	14,1	23,3

**Tabla XIII.** Constante cinética de velocidad de primer orden,  $k'$  ( $\text{min}^{-1}$ ).

La constante cinética es una medida de la velocidad con la que las moléculas de disolvente penetran en el medio. Los valores encontrados varían de 11,6 a 35,5 x 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>, correspondiendo los valores más altos a los sistemas más entrecruzados, correspondencia que parece tener la misma explicación que la considerada para el coeficiente de difusión, esto es el cambio morfológico de difásico a monofásico. En todos los casos las constantes de velocidad aumentan con la temperatura, siendo los valores de las energías de activación los que se indican en la Tabla XIV y en la Figura 8.





**Figura 8.** Representación de Arrhenius de la constante de velocidad,  $k$ .

tiempo de irradiación (min)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
30	14,50
60	11,99
90	10,43
120	8,01

**Tabla XIV.** Valores de la energía de activación calculados a partir de las representaciones anteriores (Figura 8).

#### IV.3.6. *Parámetros de hinchamiento.*

Para conseguir un mayor conocimiento de las interacciones polímero-disolvente y del mecanismo del hinchamiento se ha aplicado el modelo de Flory-Rehner<sup>94,128</sup>. Este modelo asume la dependencia de factores como el peso molecular entre entrecruzamientos,  $\bar{M}_c$ , la fracción en volumen del entrecruzado en el hinchado ( $v_r$ ) y el parámetro de interacción polímero-disolvente ( $\chi$ ) en el comportamiento del proceso de hinchamiento.

El coeficiente de hinchamiento ( $\alpha$ ) es un indicador de la capacidad con la que se hincha la muestra y se calcula a partir de la expresión<sup>114</sup>:

$$\alpha = \frac{M_{eq} - M_0}{M_0} \cdot \frac{1}{d_s} \quad [31]$$

$M_{eq}$  es el peso de la muestra de polímero hinchada en el equilibrio de saturación,  $M_0$  es el peso inicial de polímero y  $d_s$  es la densidad del disolvente. Los valores obtenidos se muestran en la tabla XV.

disolvente	T° (°C)	$\alpha$ (coeficiente de hinchamiento)			
		tiempo de irradiación (min)			
		30	60	90	120
tolueno	25	11,3	8,2	6,7	5,6
	45	10,9	7,9	6,3	5,0
	60	10,5	7,4	6,0	4,6
cloroformo	25	16,4	11,8	9,9	7,4

**Tabla XV.** Valores del coeficiente de hinchamiento,  $\alpha$ , obtenidos a partir de la expresión [31].

Los valores del coeficiente de hinchamiento disminuyen al aumentar el tiempo de irradiación, señalando que el hinchamiento es mayor a entrecruzamientos bajos. En el caso del tolueno, al aumentar la temperatura se produce una disminución pequeña del valor de  $\alpha$  motivado por el aumento de la velocidad de desorción con la temperatura.

Se han estimado los valores del parámetro de interacción polímero-disolvente ( $\chi$ ) utilizando la ecuación de Flory-Rehner [32], que relaciona el comportamiento de hinchamiento con la teoría cinética de elasticidad a través del parámetro de interacción polímero-disolvente:

$$-\left[\ln (1-v_r)+v_r+\chi v_r^2\right]=\nu v_s\left(v_r^{1/3}-2v_r / f\right) \quad [32]$$

siendo  $v_s$  el volumen molar del disolvente,  $v_r$  la fracción en volumen del entrecruzado en el gel hinchado,  $f$  la funcionalidad de los entrecruzamientos (generalmente se toma el valor 4 para elastómeros),  $\nu$  la densidad de entrecruzamiento (número de cadenas de la red por  $\text{cm}^3$  del polímero) y  $\chi$  el parámetro de interacción polímero-disolvente.

Se ha seguido el procedimiento sugerido por Hayes<sup>130</sup> y se han estimado los parámetros de interacción polímero-disolvente ( $\chi$ ) a partir de la ecuación de Flory-Rehner [32]. Las muestras entrecruzadas a diferentes tiempos de irradiación se usaron para calcular el parámetro de interacción. Suponiendo que la densidad de entrecruzamiento ( $\nu$ ) no cambia con el disolvente, se han utilizado los datos de hinchamiento en ambos disolventes de los sistemas con diferente grado de entrecruzamiento. Igualando la densidad de entrecruzamiento en los dos disolventes y sustituyendo los datos de hinchamiento se han estimado los valores de  $\chi_1$  (tolueno) y  $\chi_2$  (cloroformo) por análisis de regresión lineal. El parámetro de interacción polímero-disolvente es un indicativo de la intensidad de la interacción. En general, valores bajos ( $\chi < 1/2$ ) confirman que son buenos disolventes del polímero sin entrecruzar.

Los valores del parámetro de interacción polímero-disolvente [ $\chi_1$  (tolueno) = 0,453 y  $\chi_2$  (cloroformo) = 0,434] indican una buena interacción del polímero entrecruzado con los disolventes empleados. Con cloroformo, la interacción es mayor, presenta un valor más bajo de  $\chi$ , lo que está apoyado por los coeficientes de hinchamiento mayores en todos los casos.

Para el hinchamiento en el equilibrio de una red entrecruzada en un disolvente, los valores de  $\bar{M}_c$  se pueden calcular a partir de la teoría de Flory-Rehner:

$$\bar{M}_c = \frac{-d_p v_s \left( v_r^{1/3} - v_r/2 \right)}{\left[ \ln (1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2 \right]} \quad [33]$$

Los valores de  $\bar{M}_c$  y de las densidades de entrecruzamiento ( $\nu$ ) estimadas a partir de los datos de hinchamiento para nuestro sistema mediante las expresiones anteriores se presentan en la siguiente tabla (Tabla XVI).

tiempo de irradiación (min)	tolueno		cloroformo	
	$\bar{M}_c \times 10^{-3}$	$\nu \times 10^5$	$\bar{M}_c \times 10^{-3}$	$\nu \times 10^5$
30	56	2,3	50	1,9
60	27	3,4	26	3,6
90	17	5,5	18,2	5,2
120	10,5	8,9	9,5	9,9

**Tabla XVI.** Valores de  $\bar{M}_c$  y  $\nu$  estimados a partir de la teoría de Flory-Rehner.

La estimación de los valores de  $\bar{M}_c$  y  $\nu$  a partir de la teoría de Flory-Rehner es de aplicación limitada ya que depende del tipo de sistema polímero-disolvente estudiado y hay que considerar los valores como aproximados, desde un punto de vista cualitativo.

Los resultados obtenidos se pueden explicar en función de los datos de difusión. El descenso de la movilidad de las cadenas debido al aumento del grado de entrecruzamiento se pone de manifiesto por el descenso de los valores del peso molecular entre entrecruzamientos con el tiempo de irradiación. Y por el contrario, la densidad de entrecruzamiento crece con el tiempo de irradiación y los valores de energía libre estándar indican que el proceso se hace más impedido con el aumento del tiempo de irradiación.

## **CAPÍTULO V**

### **POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS METACRÍLICOS EN MATRICES POLIMÉRICAS.**

## V.1. INTRODUCCIÓN.

### V.1.1. *La fotocalorimetría diferencial de barrido aplicada al estudio de la polimerización fotoiniciada.*

En todo proceso de polimerización, el calor producido se puede relacionar con la conversión del monómero en polímero. La calorimetría diferencial de barrido, DSC, básicamente mide la velocidad de desprendimiento (o absorción) de calor, así como el calor total producido en una reacción química. Esta técnica presenta la ventaja de suministrar gran cantidad de información utilizando pequeñas cantidades de muestra.

La calorimetría diferencial se ha utilizado para el estudio de la polimerización tanto en bloque como en disolución, de forma isoterma o variando la temperatura.

El método fotocalorimétrico para el estudio de la polimerización fotoiniciada fue introducido hace algunos años y contribuyó a un gran avance en el conocimiento de la reacción de fotocurado por ultravioleta, dado que las muestras se pueden preparar y estudiar en condiciones similares a las formulaciones que se utilizan en la práctica para el fotocurado de recubrimientos, tradicionalmente difíciles de estudiar en profundidad.

Las experiencias se realizaron en un calorímetro diferencial comercial, como se ha comentado anteriormente, modificado en nuestro laboratorio, de manera que la luz incide directamente sobre la muestra depositada en el portamuestras del aparato a través de las fibras ópticas insertadas en la tapa del calorímetro.

En la curva exotérmica obtenida en el calorímetro se representa la velocidad de desprendimiento de calor ( $dH/dt$  en mcal/s) frente al tiempo de irradiación. El área total de la curva exotérmica,  $A$ , corresponde al calor total desprendido en la polimerización de la muestra.

Si se tiene en cuenta que la cantidad de calor desprendido es proporcional al número de moles de monómero polimerizados,  $n$ , y siendo  $H$  el calor desprendido a tiempo  $t$  y  $n_0$  el número total de moles iniciales, puede escribirse la ecuación:

$$\frac{H}{A} = \frac{n}{n_0} \quad [34]$$

derivando respecto al tiempo la expresión anterior queda:

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{n_0}{A} \frac{dH}{dt} \quad [35]$$

El número de moles sin reaccionar  $n'$  en un tiempo  $t$ , vendrá dado por la expresión:

$$n' = n_0 - \frac{n_0 H}{A} \quad [36]$$

La ecuación de la velocidad de polimerización, puede escribirse de la siguiente forma:

$$-\frac{dn}{dt} = kn \quad [37]$$

haciendo:

$$k = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \phi^{1/2} I_a^{1/2} \quad [38]$$

sustituyendo la ecuación [35] en [37] y particularizando el valor de  $n$  a tiempo  $t$ ,  $n'$ , se obtiene el valor de  $k$ :

$$k = \frac{-(dH/dt)}{A - H} \quad [39]$$

donde  $dH/dt$  (mcal/s) es la ordenada de la curva en la fracción de conversión  $H/A$  escogida, y  $A-H$  (mcal) el calor residual de polimerización del monómero sin reaccionar. Así, a partir de la integración de la curva a conversión total, o en cada caso a la conversión techo, se determina el área total,  $A$ , y calculando las áreas parciales,  $H$ , en las unidades adecuadas (teniendo en cuenta el calor de polimerización de una unidad de monómero y el peso de la muestra) pueden hacerse representaciones de la concentración de monómero transformado frente al tiempo, de cuya pendiente se obtendrá la velocidad de polimerización  $R_p$ . La representación de moles de monómero transformados frente a la energía absorbida dará el rendimiento cuántico de polimerización,  $\phi_m$ , definido anteriormente. Por otra parte, la altura de la curva exotérmica en cualquier tiempo mide la velocidad de polimerización correspondiente a ese tiempo.



### ***V.1.2. Polimerización fotoiniciada. Aspectos cinéticos.***

Una vez evaluado el comportamiento de la matriz polimérica frente a la radiación ultravioleta, primero haciendo uso de los modelos de bajo peso molecular y posteriormente, analizando el entrecruzamiento de la matriz sometida a irradiación, se procede al estudio de la fotopolimerización de monómeros (met)acrílicos en matrices sólidas. Para ello, es importante detallar una serie de aspectos cinéticos y mecanísticos referentes a la polimerización de monómeros metacrílicos. En disolución, como ya se ha comentado anteriormente (Capítulo II. Antecedentes), la cinética de la reacción se describe bien mediante la ecuación [5].

En la polimerización en bloque de monometacrilatos, el efecto Trommsdorff (efecto gel) aparece a conversiones superiores al 15-20%. La autoaceleración que se produce a estas conversiones se explica por el descenso de la constante de la velocidad de terminación debido al incremento de la viscosidad del sistema por encima de estas conversiones (ya que dicho proceso de terminación viene controlado por la difusión del macrorradical en el sistema). La terminación controlada por difusión comprende difusión traslacional (movimiento de traslación de la cadena activa), difusión segmental (reorientación de los segmentos de polímero, llevando los finales de cadena que contienen el radical a la zona de reacción) y reacción química (la energía de activación que se requiere para que dos radicales reaccionen)<sup>35</sup>.

En la polimerización de monómeros polifuncionales que conducen a sistemas entrecruzados, la autoaceleración comienza a conversiones mucho más bajas; la viscosidad del medio de reacción en estas circunstancias crece rápidamente con la conversión, de tal forma que la difusión de los radicales poliméricos se ve severamente reducida. Para caracterizar la cinética de reacción bajo estas condiciones es necesario considerar el mecanismo denominado de difusión por reacción ("reaction diffusion"), además del mecanismo de terminación controlado por difusión.

El concepto de difusión por reacción o terminación residual fue introducido por primera vez por Schulz<sup>49</sup> e implica un mecanismo alternativo para la terminación en polimerizaciones de tipo radical. En general, cuando la difusión traslacional y segmental de los macrorradicales se ven muy impedidas, la difusión por reacción tiene lugar si el radical polimérico “congelado” se propaga por reacción con grupos funcionales vecinos que no han reaccionado a través del medio hasta encontrar un segundo radical de cadena activo con el que se produce la reacción de terminación.

La difusión por reacción (“reaction diffusion”) se ha observado a altas conversiones en la polimerización de monómeros metacrílicos<sup>49,66,130</sup> y a bajas conversiones<sup>48</sup>, por debajo del 10%, en la polimerización de monómeros acrílicos multifuncionales.

Se puede suponer que las reacciones de polimerización de monómeros acrílicos en un medio polimérico tienen lugar en la región de difusión limitada, y por tanto, en los sistemas en los que los macrorradicales formados presenten una movilidad mínima en el sistema polimérico<sup>131</sup>. En estos casos, la difusión por reacción (“reaction diffusion”) se debe considerar junto con el mecanismo de terminación controlado por difusión.

El mecanismo de la reacción de polimerización y la importancia de la difusión por reacción se pueden valorar mediante la determinación de las constantes cinéticas individuales de propagación y terminación,  $k_p$  y  $k_t$ , en función de la conversión de la reacción.

### ***V.1.3. Cálculo de las constantes cinéticas $k_p$ y $k_t$ .***

La velocidad de polimerización se ha medido por fotocalorimetría diferencial de barrido (foto-DSC), técnica que registra el flujo de calor desprendido en la reacción de polimerización en función del tiempo de reacción. En esta Memoria, el calor de reacción del doble enlace del grupo metacrilato utilizado en los cálculos ha sido siempre de 13,1 kcal/mol<sup>48</sup>. El sistema polímero-monomero-fotoiniciador antes de irradiar es homogéneo y translúcido, y no se han observado cambios físicos después de la reacción de fotopolimerización.

Los termogramas de DSC de las muestras de SBS y PS presentan un cambio en la pendiente a 80-90°C que corresponde a la  $T_g$  del poliestireno; la transición no aparece en el termograma de los sistemas estudiados y permanece sin cambios después de la reacción.

Para determinar las constantes cinéticas individuales para la propagación y terminación, la fotopolimerización ofrece la ventaja de controlar la generación de radicales mediante la exposición o no de la muestra a la fuente de luz<sup>48,132</sup>.

Una vez que el obturador de la fuente de luz se cierra, la velocidad de desaparición de los radicales se reduce a:

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = -2k_t [M\cdot]^2 \quad [40]$$

Integrando y suponiendo que  $k_t$  es, aproximadamente, constante en un intervalo pequeño de tiempo (lo que es correcto en el caso de la polimerización acrílica en un medio polimérico, según se desprende de los resultados obtenidos en este Trabajo) y sustituyendo la concentración de radicales en función de la velocidad de polimerización, de la concentración de monómero y de la constante cinética de propagación ( $R_p = k_p [M][M\cdot]$ ), la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\frac{2(t_t - t_0)}{k_p/k_t^{1/2}} = \frac{1}{k_t^{1/2}} \left( \frac{[M]_t}{R_{p(t)}} - \frac{[M]_0}{R_{p(0)}} \right) \quad [41]$$

Los subíndices 0 y  $t$  (referidos a tiempo) corresponden al principio del período de oscuridad y a un tiempo después en la reacción en la oscuridad. A distintos intervalos de tiempo se cierra el obturador y se registra el descenso observado en la velocidad de polimerización.

La conversión de monómero se ha determinado a partir del valor del calor de reacción desprendido a un tiempo dado dividido por la entalpía teórica:

$$conversión = \frac{\Delta H_t}{H_{teor} n} \quad [42]$$

siendo  $n$  el número de dobles enlaces presentes en el monómero.

$R_p(t)$  representa la velocidad de polimerización a tiempo  $t$ , medida como la altura de la curva exotérmica a dicho tiempo.  $k_p/k_t^{1/2}$  se calcula a partir de la ecuación cinética general:

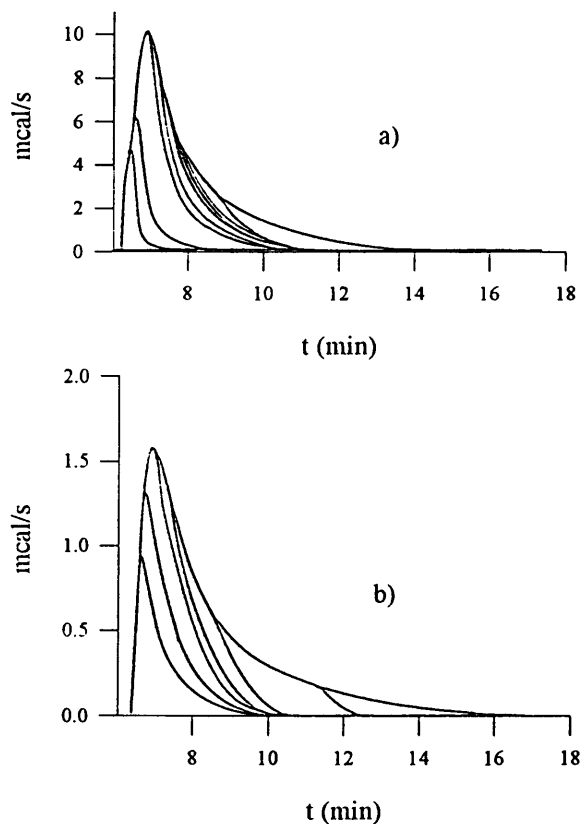
$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] (\phi_i I_a)^{1/2} \quad [43]$$

donde  $I_a$  es la intensidad absorbida por el fotoiniciador, teniendo en cuenta que la muestra en la cápsula de aluminio recibe una dosis UV del haz incidente inicial y una segunda dosis del haz reflejado (la reflectancia del aluminio es 0,9642<sup>133</sup>).

Al no existir datos de la eficiencia de iniciación ( $\phi_i$ ) del DMPA en estas condiciones, se ha realizado una fotopolimerización en bloque de metacrilato de butilo usando una concentración del 1% en peso de fotoiniciador y tomando el valor de  $0,16 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$  para  $k_p/k_t^{1/2}$  de la literatura<sup>30</sup>. Tomando la velocidad máxima de polimerización (altura máxima de la exoterma, que se alcanza experimentalmente a los 9 s), se encuentra un valor para  $\phi_i$  de 0,7, valor utilizado en este Trabajo ( $R_p = 4,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $I_a = 3,45 \cdot 10^{-5} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

## V.2. POLIMERIZACIÓN FOTOINICIADA DE EHMA Y EGDMA EN MATRICES POLIMÉRICAS.

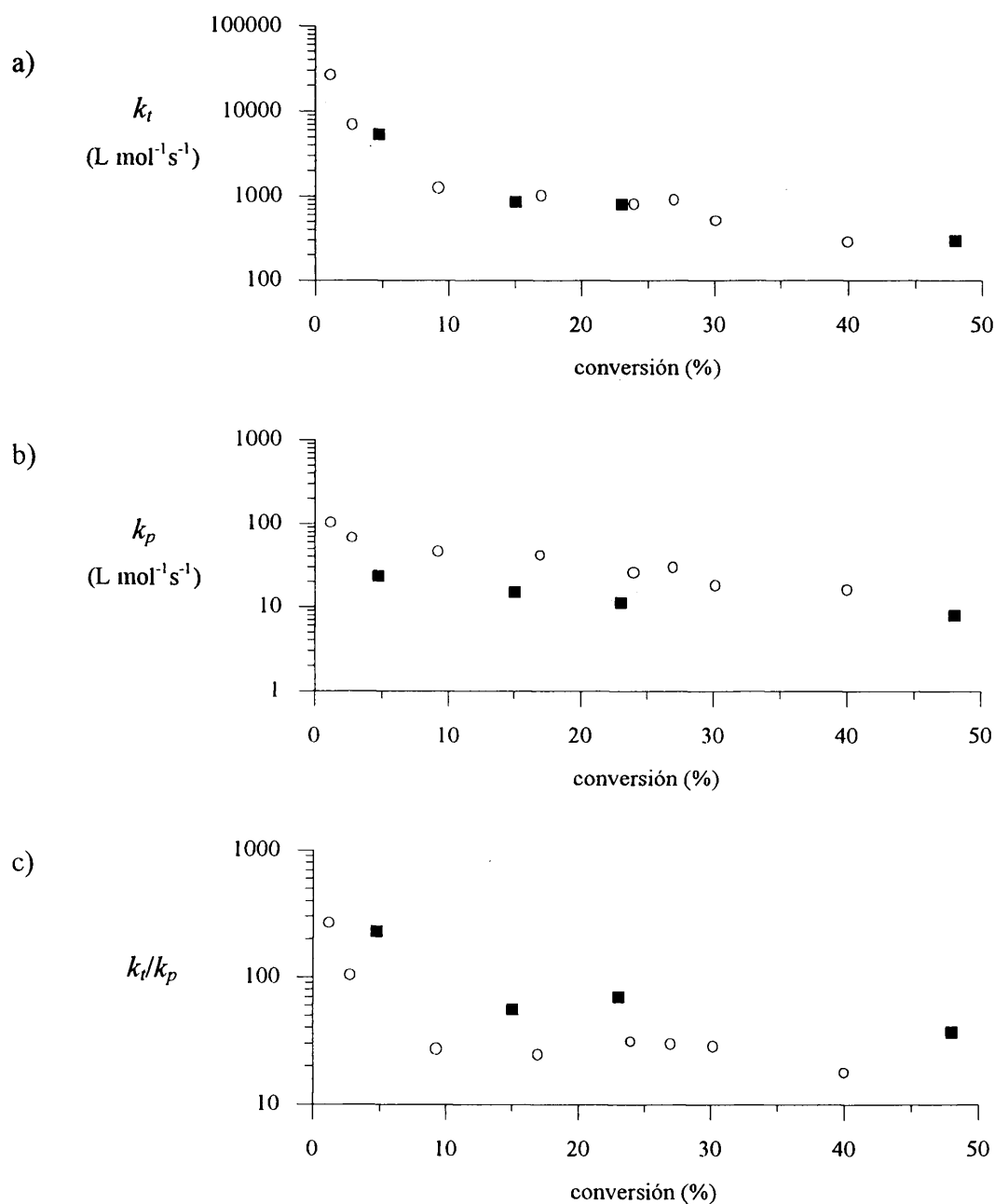
En la Figura 11 se muestran las exotermas de las reacciones en la oscuridad correspondientes a la fotopolimerización en bloque del monómero etilenglicoldimetacrilato (EGDMA) y las de la fotopolimerización del mismo monómero en un medio polimérico (SBS). A partir del análisis de estas reacciones de post-polimerización se han determinado las constantes cinéticas individuales a diferentes tiempos de reacción y conversiones de doble enlace. Hay que tener en cuenta que para los monómeros difuncionales los valores de  $k_p$  y  $k_t$  son valores promedio del doble enlace monomérico y del vinílico, que permanece una vez que ha reaccionado el otro doble enlace del monómero correspondiente.



**Figura 11.** a) Velocidad de polimerización en función del tiempo para diferentes reacciones en la oscuridad durante la fotopolimerización en bloque de EGDMA.  $I_a = 3,47 \cdot 10^{-5}$  einstein  $L^{-1}s^{-1}$ . b) Velocidad de polimerización en función del tiempo para diferentes reacciones en la oscuridad durante la fotopolimerización de EGDMA en SBS.  $I_a = 2,63 \cdot 10^{-5}$  einstein  $L^{-1}s^{-1}$ .

[EGDMA] =  $0,66 \text{ mol } L^{-1}$  ; [DMPA] = 1% en peso;  $T^a = 40^\circ C$

Los valores obtenidos experimentalmente para las constantes cinéticas de propagación y terminación ( $k_p$  y  $k_t$ ) y la relación  $k_t/k_p$  en las fotopolimerizaciones en bloque y en disolución de EGDMA, están contenidas en la Figura 12.

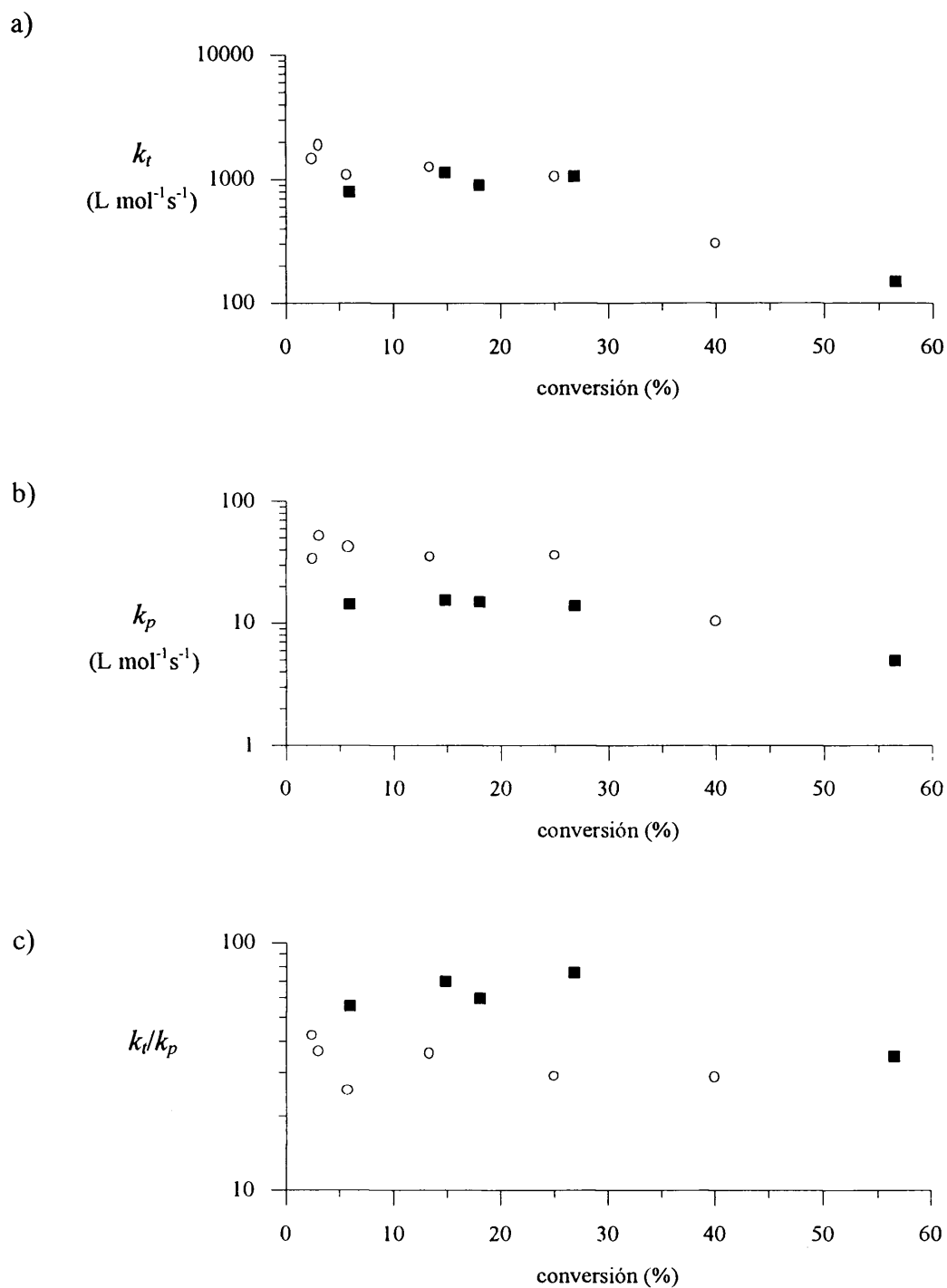


**Figura 12.** Fotopolimerización de EGDMA en bloque (○) y en disolución de benzoato de etilo (■).  
a) Constante cinética de terminación ( $k_t$ ) en función de la conversión de doble enlace. b) Constante cinética de propagación ( $k_p$ ) frente a la conversión de doble enlace. c) Relación  $k_t/k_p$  en función de la conversión de doble enlace.

Los resultados obtenidos son muy parecidos a los encontrados por Anseth y col<sup>40</sup> para las polimerizaciones en bloque de monómeros multi(met)acrílicos. La curva de  $k_t$  frente a la conversión muestra un descenso según se va reduciendo la difusión de las cadenas del macrorradical, alcanzando un valor constante desde un 10% de conversión hasta un 30% de conversión. En cuanto a la constante de propagación ( $k_p$ ), la curva que se obtiene frente a la conversión permanece prácticamente constante y va disminuyendo lentamente hasta que se alcanza una conversión más alta donde la difusión del monómero disminuye significativamente.

El descenso de la constante de velocidad de terminación mientras la propagación permanece inalterable conduce al comportamiento autoacelerativo de este sistema como se puede observar en la parte ascendente de la curva en la Figura 11a). Según el sistema se va acercando al punto gel y al máximo en su polimerización, se observa un cambio en el mecanismo de terminación indicado por el valor constante de  $k_t$  hasta valores relativamente altos de conversión de doble enlace. La terminación no está controlada predominantemente por la difusión segmental de los macrorradicales sino por la difusión por reacción ("reaction diffusion"), y como se observa en la Figura 12c),  $k_t$  es proporcional a  $k_p$ . La fotopolimerización de EGDMA en disolución de benzoato de etilo se comporta de una manera similar a la fotopolimerización en bloque, como puede verse en la Figura 12.

Los valores experimentales de  $k_t$ ,  $k_p$  y  $k_t/k_p$  en función de la conversión de doble enlace correspondientes a las fotopolimerizaciones de monómeros difuncionales (EGDMA) y monofuncionales (EHMA) en el copolímero de bloque SBS se presentan en la Figura 13.



**Figura 13.** Fotopolimerización de EGDMA (○) y de EHMA (■) en el copolímero de bloque SBS.

a) Constante cinética de terminación ( $k_t$ ) en función de la conversión de doble enlace. b) Constante cinética de propagación ( $k_p$ ) frente a la conversión de doble enlace. c) Relación  $k_t/k_p$  en función de la conversión de doble enlace.



Independientemente de la funcionalidad del monómero, ya sea mono- o difuncional, la difusión por reacción parece ser el único mecanismo de terminación, para concentraciones de monómero por debajo del 20 %, dado que el valor de la constante de terminación permanece constante desde el comienzo de la polimerización hasta altas conversiones de doble enlace. Este valor es bastante parecido al encontrado para la fotopolimerización en bloque de EGDMA durante la etapa de la reacción mencionada anteriormente.

Los valores de  $k_p$  y de  $k_t/k_p$  permanecen prácticamente constantes hasta altas conversiones, observándose que los valores de la constante de terminación y de propagación para la fotopolimerización de EHMA se mantienen constantes hasta conversiones mayores que para EGDMA debido a un descenso más lento de la velocidad de difusión de monómero en un sistema no entrecruzado.

Como una consecuencia de todo lo anterior, la conversión global de doble enlace para el monómero difuncional es más baja que la correspondiente al monofuncional, como se observa en la Tabla XVII, donde se incluye además la influencia de la intensidad de la luz incidente en la velocidad máxima de fotopolimerización y en la conversión total de doble enlace de la fotopolimerización de EGDMA en SBS.

Monómero	$I_a \times 10^5$ (einstein L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	conversión de doble enlace (%) en $R_{p\text{ máx.}}$	$R_{p\text{ máx}}$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	conversión total de doble enlace (%)
EGDMA	2,63	4,2	3,94	51
EGDMA	11,1	6,2	8,35	64
EGDMA	25,6	7,1	11,40	68
EHMA	12,5	5,9	3,55	>95

**Tabla XVII.** Fotopolimerización de EGDMA y EHMA en el copolímero de bloque SBS.

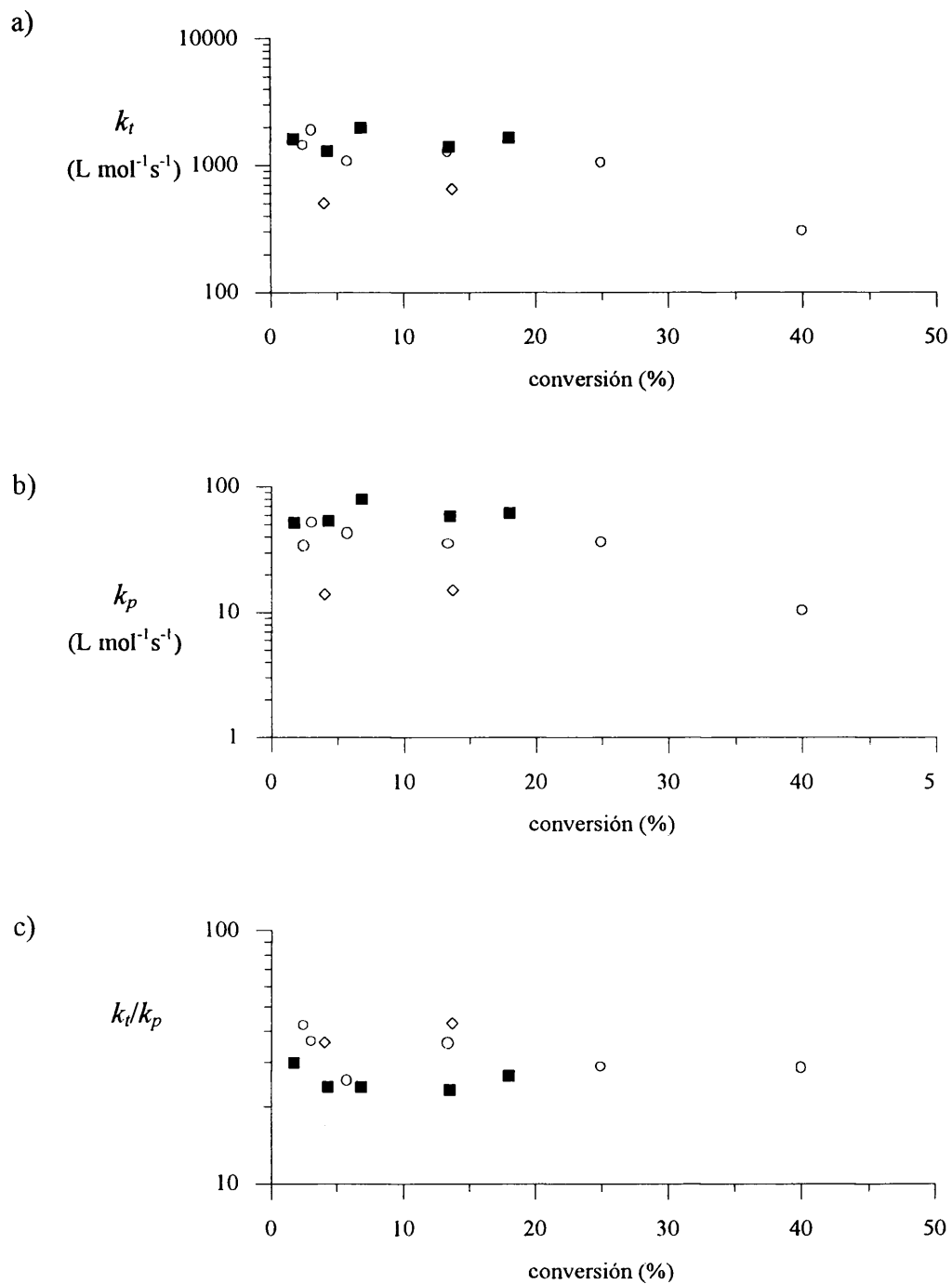
A velocidades muy altas de polimerización, puede ocurrir que  $R_p$  sea mayor que la velocidad traslacional de las cadenas de polímero, y entonces se produce un exceso de volumen libre en estos sistemas entrecruzados<sup>35</sup>. En este caso la constante de terminación debe disminuir más lentamente dando lugar a una conversión global de doble enlace más alta tal como se refleja en la Tabla XVII. Se mantiene la proporcionalidad entre  $I_a$  y  $R_p$  para la fotopolimerización de EGDMA en SBS.

De acuerdo con este mecanismo, no debería darse autoaceleración en la fotopolimerización de EGDMA en SBS dado que  $k_t$  y  $k_p$  permanecen constantes hasta altas conversiones. Efectivamente, no se observa ningún cambio en la parte ascendente de la exoterma de polimerización que señale ese comportamiento de autoaceleración (Figura 11b)), que por el contrario sí tiene lugar en la fotopolimerización de EGDMA en bloque (Figura 11a)).

Los valores experimentales de las constantes cinéticas de terminación y de propagación y de la relación  $k_t/k_p$  en función de la conversión de doble enlace para la fotopolimerización de EGDMA en distintas matrices poliméricas se muestran en la Figura 14.

Independientemente del tipo de polímero empleado como matriz, los resultados obtenidos son muy similares, siendo la difusión por reacción el mecanismo de la reacción de terminación desde el principio de la polimerización hasta relativamente altas conversiones de doble enlace.

Por tanto, se ha encontrado que **en la polimerización de monómeros metacrílicos, en matrices poliméricas a concentraciones por debajo del 20% de monómero, la difusión por reacción es el único mecanismo para la reacción de terminación desde el comienzo de la polimerización hasta alcanzar conversiones altas de doble enlace, para ambos monómeros y utilizando tres polímeros diferentes (SBS, PB, PS) como matrices.** Este comportamiento es distinto al previamente descrito para las polimerizaciones de monómeros mono- y difuncionales en bloque.



**Figura 14.** Fotopolimerización de EGDMA en SBS (○), en PB (◇) y en PS (■).

a) Constante de terminación frente a conversión de doble enlace. b) Constante de propagación frente a conversión de doble enlace. c) Relación  $k_t/k_p$  en función de la conversión de doble enlace.

## **CAPÍTULO VI**

### **ESTUDIO POR RSE DE LAS POLIMERIZACIONES FOTOINICIADAS DE MONÓMEROS (MET)ACRÍLICOS EN MATRICES POLIMÉRICAS**

## VI.1. INTRODUCCIÓN. CONCEPTOS GENERALES.

Desde que el fenómeno de la resonancia de spin electrónico (RSE) se observó por primera vez en 1945 por Zavoisky<sup>134</sup>, la espectroscopía de RSE ha tenido una gran contribución al progreso de la física, química y biología. Básicamente, permite analizar el comportamiento de los electrones desapareados, es decir, el paramagnetismo de los radicales libres, iones de valencia variable y moléculas en estado triplete.

Especialmente, las siguientes características la hacen ventajosa para la obtención de información física y química de los radicales libres orgánicos:

- ♦ La intensidad total de la línea de absorción refleja directamente el número de especies paramagnéticas en la muestra.
- ♦ La constante hiperfina de acoplamiento (“hyperfine splitting constant”,  $hfc$ ) y el valor  $g$  del espectro permite aproximarse con detalle a la estructura de las especies paramagnéticas.
- ♦ La anchura de línea del espectro es sensible a la distribución electrónica, a la orientación molecular, al movimiento molecular de las especies paramagnéticas y a la naturaleza de sus alrededores.

La resonancia de spin electrónico (RSE) es, probablemente, el mejor método para determinar la estructura y concentración de los radicales que se producen en una reacción. Sin embargo, la resonancia de spin electrónico también tiene algunas limitaciones. La concentración de los radicales debe ser superior al límite de detección del espectrómetro ( $[R\cdot] \geq 10^{-6}$  M, en los espectrómetros convencionales) siendo sólo posible la detección de especies por encima de esta concentración. Por otro lado, la asignación de señales es un problema relativamente complejo debido a la superposición de los diferentes espectros en la misma región, resultando, generalmente, unos espectros muy complicados.

Sin embargo, constituye una técnica poderosa para evaluar constantes cinéticas absolutas de velocidad, difíciles de medir por otros métodos. Una señal de RSE es fuertemente dependiente de los alrededores del electrón desapareado y por ello ha sido también aplicada a estudios de movimiento molecular. Excelentes artículos de revisión resumen el desarrollo en ambas áreas<sup>65,135,136</sup>.

Debido a los problemas mencionados de detección, se ha utilizado fundamentalmente en el estudio de los mecanismos de reacción y estructura de radicales muy estables (por ejemplo, moléculas con electrones muy deslocalizados en sistemas aromáticos o policonjugados), sistemas en los que se alcanza fácilmente un estado estacionario donde  $[R\cdot] \geq 10^{-6}$  M.

A continuación se presentan una serie de aspectos básicos y generales de la técnica de resonancia de spin electrónico (RSE), sin profundizar en el tratamiento teórico y matemático necesario para el total conocimiento de la técnica. Se pretende dar una pequeña introducción que nos permita familiarizarnos con la teoría, nomenclatura y antecedentes de la RSE para poder interpretar los espectros obtenidos mediante esta técnica y, por tanto, los resultados del Trabajo.

### VI.1.1. Principios generales de la espectroscopía de RSE.

Un espectro de resonancia de spin electrónico surge de la transición de un spin electrónico de un nivel de energía a otro. Las interacciones entre spines o entre los spines y el campo magnético externo dan origen a varios niveles de energía en un sistema de spin. A veces, las transiciones entre diferentes niveles de energía están afectadas por movimientos intramoleculares de las especies paramagnéticas, resultando un espectro que varía con la temperatura. Para una correcta interpretación de los espectros de RSE observados, hay que relacionar la transición de un electrón con las propiedades fundamentales de las especies paramagnéticas.

#### *Fenómeno de resonancia magnética.*

Un radical libre tiene un electrón desapareado caracterizado por un vector de spin  $S$ . El momento magnético  $\mu_e$  del electrón es proporcional al momento angular de spin:

$$\mu_e = -\gamma \hbar S = -g \beta S \quad [44]$$

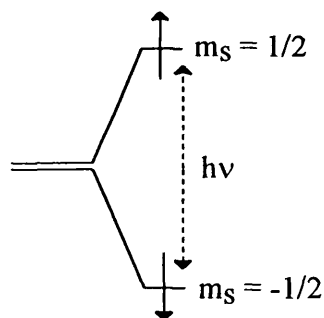
donde la constante de proporcionalidad  $\gamma$  es la relación magnetogirica del electrón y es igual a  $1,76 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}$  y siendo  $\beta$  el magnetón de Bohr:

$$\beta = \frac{eh}{2mc} \quad [45]$$

con un valor de  $0,927 \cdot 10^{-20} \text{ erg G}^{-1}$ .

Cuando un radical libre se encuentra bajo la acción de un campo magnético  $H$ , su vector de momento magnético tiene dos orientaciones posibles, en las cuales el vector de spin  $S$  es paralelo y antiparalelo al campo magnético  $H$ . Si el campo está en la dirección  $z$  y la componente  $z$  de  $S$  se denomina  $m_s$ , la energía de spin  $E$  viene dada por:

$$E = g \beta H m_s \quad [46]$$



**Figura 15.** Niveles de energía para un sistema singlete que presenta absorción de resonancia de spin electrónico (RSE).

Siendo  $S = 1/2$  para el electrón,  $m_s$  tiene dos valores  $\pm 1/2$ , dando los niveles energéticos de la Figura 15; el estado de energía más bajo tiene un spin con  $m_s = -1/2$ , es decir, antiparalelo al campo magnético aplicado. La transición entre los niveles de energía se induce por una radiación sinusoidal de microondas de frecuencia  $\nu$  que satisface la relación:

$$h\nu = g \beta H \quad [47]$$

Esta transición da lugar a un espectro de resonancia de spin electrónico (RSE).

#### *Forma de las líneas de RSE y relajación de spin*

Se denomina  $T_1$  al tiempo de relajación spin-red. Las especies paramagnéticas en el campo fluctuante que satisfacen la ecuación [46] sufren transiciones entre los diferentes niveles de energía, la forma de la línea de RSE depende de  $T_1$ .

Junto con la relajación spin-red, existe una relajación spin-spin por la cual la energía se redistribuye dentro del sistema de spin. Tanto en las fases sólida y líquida, el campo neto  $H$  varía rápidamente debido al movimiento molecular. Para concentraciones altas de spin, los intercambios spin-spin también pueden ocurrir. El tiempo de relajación asociado a estos intercambios se denomina  $T_2$ .



La interacción magnética entre los spines electrónicos y los campos magnéticos internos produce los espectros típicos de absorción de energía. A diferencia de los espectrómetros de resonancia magnética nuclear que generalmente registran directamente el espectro de absorción, los de RSE registran la primera derivada de las curvas de absorción. Esta curva se obtiene variando el campo magnético y midiendo la correspondiente variación de la absorción de energía. En algunos casos es de gran interés obtener la segunda derivada ajustando el amplificador a una modulación doble de frecuencia. La forma del espectro de la segunda derivada es muy sensible a la naturaleza de la línea de absorción.

En estado líquido, las líneas de RSE son generalmente de tipo lorentziano en forma, como se predice teóricamente:

$$I = I_0 \frac{(\Delta H_{1/2})^2}{(\Delta H_{1/2})^2 + (H - H_0)^2} \quad [48]$$

donde  $I_0$  es la intensidad de absorción en el centro del campo magnético  $H_0$  y  $\Delta H_{1/2}$  la anchura media de línea.

En el estado sólido, donde las moléculas están en reposo o caen lentamente, cada spin experimenta un campo estático local debido a la interacción dipolar con los spines nucleares de los alrededores. En una disolución no viscosa, este campo se aproxima a cero por el movimiento rápido molecular, mientras que en una disolución viscosa, esto no ocurre y la frecuencia de resonancia se extiende. Este fenómeno referido al ensanchamiento no homogéneo debería distinguirse del ensanchamiento por relajación pura. En general, las líneas de RSE en el estado sólido tienen una forma de tipo gaussiano.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{(H - H_0)^2}{\Delta H^2}\right) \quad [49]$$

La anchura de la línea no sólo depende de la interacción entre el spin electrónico y el campo magnético externo aplicado, sino también de la interacción con los alrededores dentro de la muestra.

### *Valor g*

Los espectrómetros de RSE utilizan diferentes frecuencias y en función del tipo de muestra se requieren distintas frecuencias para el experimento. Por esta razón la posición de las líneas de RSE no pueden indicarse por la frecuencia. La posición de la línea está definida por el valor  $g$ , que se expresa en función de la frecuencia de microondas ( $\nu$ ) y del campo magnético externo ( $H$ ) en resonancia:

$$g_e = \frac{h\nu}{\beta_e H} \quad [50]$$

$g_e$  es una constante adimensional denominada “factor  $g$  de Lande” o “factor  $g$  electrónico de spin libre”. Los valores de  $g$  para los radicales libres en átomos, moléculas o cristales dependen de sus estructuras electrónicas.

La aplicación de la doble cavidad en los aparatos de RSE ha simplificado la medida de los valores de  $g$  así como la utilización de compuestos estándar con valores de  $g$  ya conocidos como referencia.

### *Interacción entre los spines electrónicos y nucleares. Estructura hiperfina.*

La interacción magnética entre los spines electrónicos y nucleares en la misma molécula da lugar a un espectro de RSE con un determinado número de líneas en lugar de una sola. Este tipo de interacción se denomina “acoplamiento hiperfino” y produce espectros de RSE con “desdoblamiento hiperfino”.

Mediante el análisis del número de líneas, la separación entre ellas y sus intensidades relativas es posible determinar el tipo y número de los spines nucleares que interaccionan con el electrón, es decir, la estructura del radical libre. La separación entre las líneas depende de la interacción entre el spin electrónico y cada uno de los spines nucleares y de los momentos magnéticos de los núcleos implicados. A partir del número de líneas de absorción en un espectro de RSE con estructura hiperfina y de sus intensidades relativas, se puede identificar el número de núcleos equivalentes en la molécula y conocer su estructura.

Hay dos tipos de interacciones que conducen a una estructura hiperfina: a) la interacción de contacto, que es isotrópica y proviene de la deslocalización del electrón desapareado en el núcleo, y b) la interacción dipolar entre los spins del electrón y del núcleo, que es direccional y anisotrópica.

La aplicación de la RSE al campo de los polímeros<sup>137</sup> comenzó al principio de los años 50, con el primer espectro de RSE observado en la irradiación de polimetilmetacrilato con rayos X<sup>138</sup>.

Como la movilidad de las cadenas de polímero está muy restringida y, por lo tanto, los radicales están estabilizados en el estado sólido, los estudios de RSE de radicales libres en polímeros se han desarrollado principalmente para la irradiación y o por luz, de polímeros en bloque. En principio, es posible medir directamente por resonancia de spin electrónico la estructura, el estado electrónico y la concentración de los radicales en propagación.

En este apartado se describe el estudio de las fotorreacciones que tienen lugar en matrices poliméricas cuando son irradiadas en presencia de un fotoiniciador y con la inclusión o no de un monómero (met)acrílico. La benzofenona (BP) y la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) se han elegido como los fotoiniciadores más característicos de los dos principales tipos de mecanismos de fotoiniciación (captura de hidrógeno y fotofragmentación, respectivamente).

Mediante la técnica de RSE se pretende la identificación de los radicales generados bajo irradiación, la cuantificación de los procesos que tienen lugar y las diferencias en reactividad de los diversos sistemas cuando la fotopolimerización tiene lugar en medios sólidos. Se describe también la cinética de la reacción mediante el análisis de las reacciones de polimerización y de post-polimerización.

## VI.2. REACCIONES BAJO IRRADIACIÓN.

### VI.2.1. Identificación de radicales.

#### VI.2.1.1. Sistemas polímero-fotoiniciador.

Los espectros de RSE obtenidos bajo irradiación de una matriz de polímero, polibutadieno en presencia de un 5% en peso de BP y SBS en presencia de un 5% en peso de fotoiniciador (BP y DMPA), y en ausencia de monómero se muestran en la Figura 16.

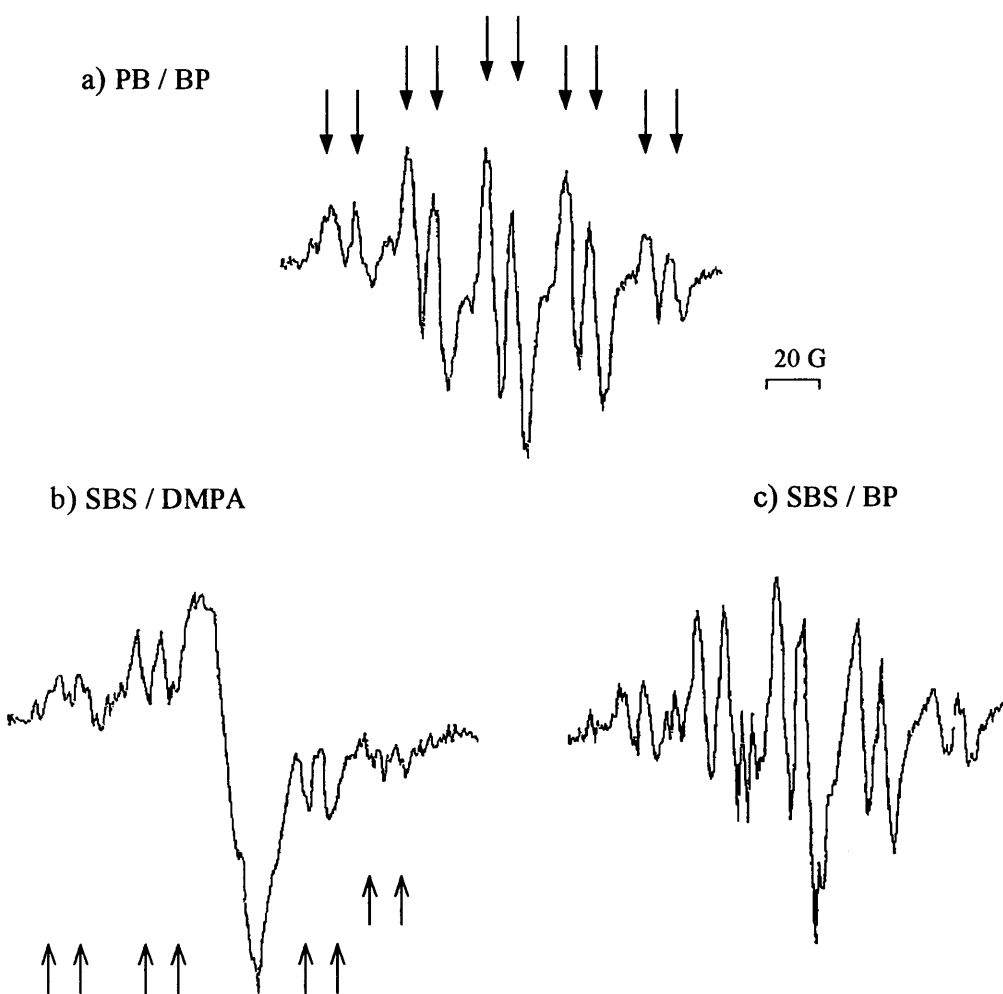


Figura 16. Espectros de RSE de: a) PB / BP, b) SBS / DMPA, c) SBS / BP.

La irradiación de los sistemas que poseen una matriz de polibutadieno (Figura 16 a)) presentan un espectro de RSE de 10 líneas formado por un quinteto principal con una constante de acoplamiento hiperfina de 13,7 G que tiene un doblete interno con una constante de acoplamiento hiperfina de 4 G. Ésta es la única especie detectada en el sistema de polibutadieno. Esta señal se ha asignado al radical alílico producido en la cadena de la matriz por captura de hidrógeno por el triplete de la benzofenona o por los radicales primarios formados en la fotorreacción de DMPA (Figura 17 a)).

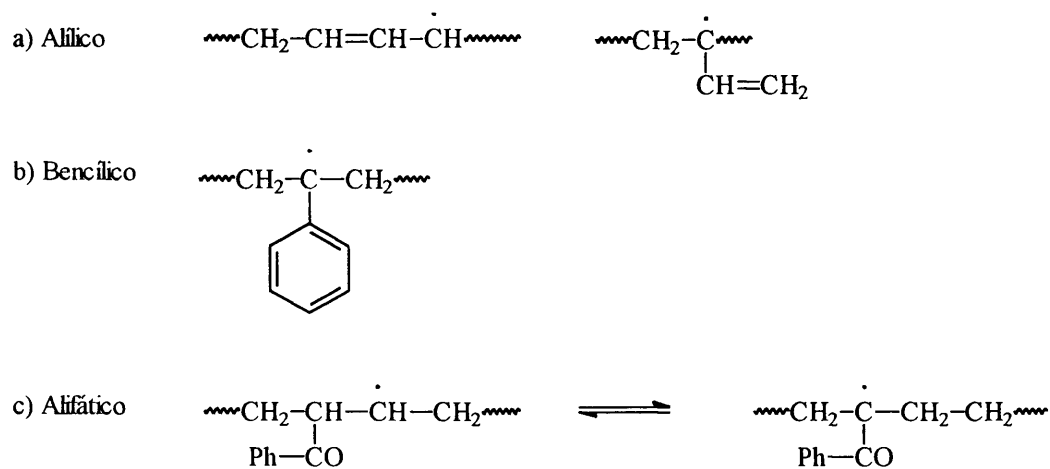


Figura 17. Radicales de la matriz obtenidos por irradiación directa en presencia de un fotoiniciador.

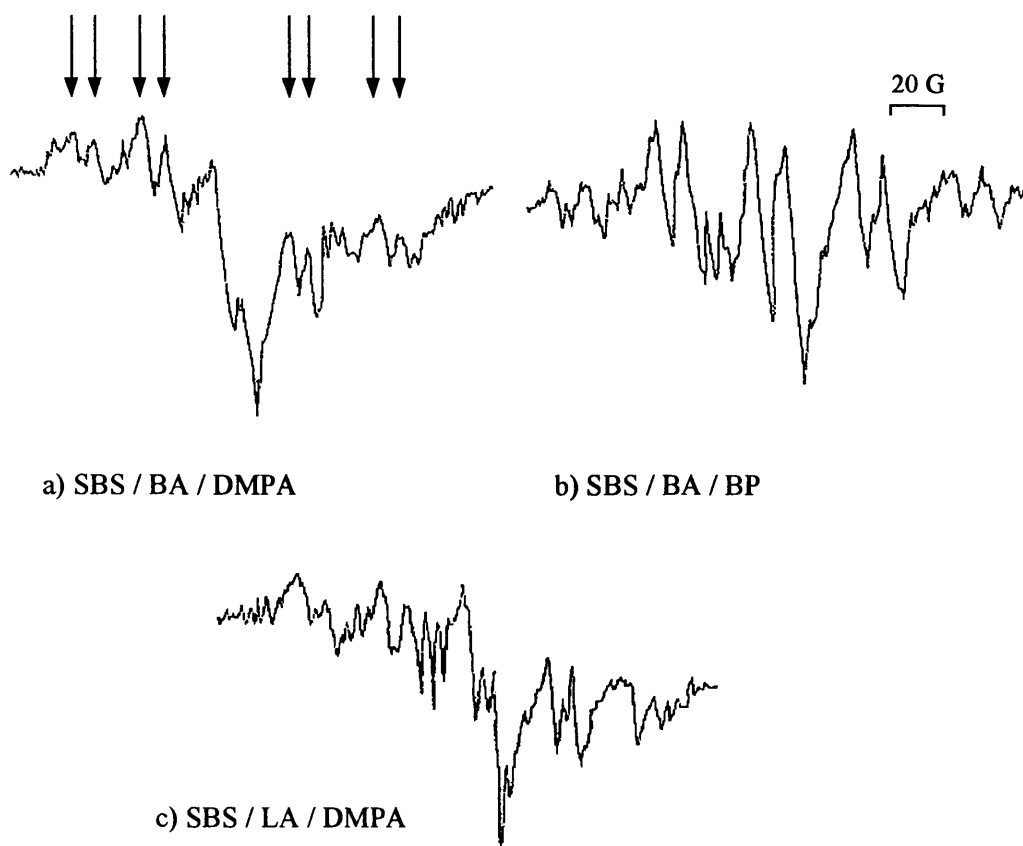
El espectro de 10 líneas también se ha observado bajo irradiación de las muestras de SBS/fotoiniciador, pero aparece además otra señal en la misma zona del espectro. Cuando el fotoiniciador es BP, el espectro de RSE (Figura 16 c)) muestra como señal principal la correspondiente al radical alílico detectándose también la señal secundaria, que ha sido atribuida al radical formado por captura del hidrógeno de la posición bencílica de los bloques de poliestireno (Figura 17 b)). Este hecho se ha confirmado por irradiación de un filme de poliestireno en presencia del fotoiniciador, y está de acuerdo con aquéllos<sup>14</sup> propuestos para los modelos de estos sustratos.

Por el contrario, de la irradiación del sistema SBS/DMPA (Figura 16 b)) se obtiene un espectro de RSE en donde las intensidades relativas de las señales cambian sustancialmente: la señal asignada al radical alílico se observa en mucha menor extensión que en los casos anteriores, siendo la señal más intensa la atribuida al radical bencílico. Esto corrobora los experimentos anteriores realizados con los compuestos modelo y DMPA en donde se obtuvo que el camino principal de reacción es, por un lado, la captura del hidrógeno bencílico por parte del radical primario  $\text{Ph-CO}\cdot$ , y por otro, el ataque directo de los radicales benzoílo y/o dimetoxifenilo al doble enlace de la matriz<sup>14</sup>. Este camino de reacción produce un radical alifático como producto principal (Figura 17 c)). Sin embargo, la baja estabilidad de estas especies no hace posible alcanzar una concentración por encima del límite de sensibilidad del espectrómetro, haciendo imposible su detección. La alta estabilidad asociada a las especies bencílicas permite su acumulación en concentraciones por encima de ese límite.

Las señales alílicas y bencílicas desaparecen casi instantáneamente cuando se apaga la luz. La matriz se entrecruza parcialmente después de la irradiación como consecuencia del acoplamiento radical-radical de estos centros reactivos generados en la matriz. El entrecruzamiento de la muestra se ha comprobado por pesada inmediatamente después de la irradiación, colocándolo en un recipiente cerrado con cloroformo y manteniéndolo a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio. La muestra hinchada se saca del matraz y se evapora el disolvente hasta peso constante. A la relación  $M_{\text{final}} / M_0$  se denomina fracción entrecruzada.

#### VI.2.1.2. *Sistemas polímero-fotoiniciador-monómero monofuncional.*

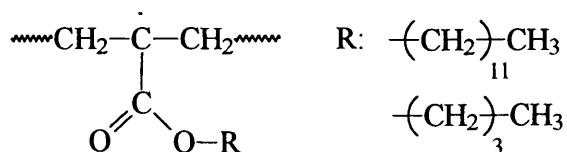
La irradiación de un monómero acrílico monofuncional (acrilato de butilo (BA) y acrilato de laurilo (LA)) en presencia de un 1% en peso de fotoiniciador (BP o DMPA) en una matriz de SBS, produce los espectros que se muestran en la Figura 18. Los espectros están constituidos por dos componentes, radicales bencilo y alilo, producidos por captura de hidrógeno de la cadena de la matriz como se describió en el capítulo anterior, en ausencia de monómero.



**Figura 18.** Espectros de RSE de diferentes muestras de SBS / monómero acrílico / fotoiniciador.

a) SBS / BA / DMPA, b) SBS / BA / BP, c) SBS / LA / DMPA.

No se ha detectado ninguna señal debida al macrorradical acrílico de propagación en ninguno de los experimentos realizados. Esto se debe a que es demasiado reactivo para ser detectado a temperatura ambiente, como se recoge en la literatura<sup>139</sup>. Además, se observa en estos espectros, una distorsión de la línea base. Ésta se puede atribuir a una contribución adicional al espectro global, de los radicales procedentes de la reacción de captura de hidrógeno de la posición  $\alpha$  del grupo éster de la nueva cadena acrílica de polímero formada<sup>64</sup> (Figura 19).



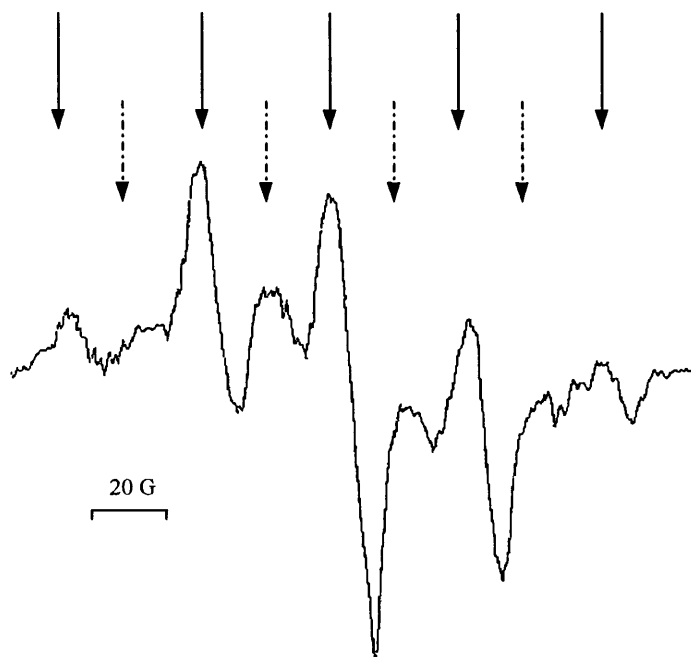
**Figura 19.** Radical de cadena acrílico.

La deformación de la línea base es menor para LA que para BA. En estudios anteriores se ha descrito que en LA los hidrógenos más fáciles de capturar son los de las posiciones C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub> de la cadena alifática<sup>140</sup>. Esta captura de hidrógeno da lugar a un radical alifático de vida corta que no pudo ser detectado. Por tanto, parece que en el sistema SBS/BA la reacción de captura de hidrógeno tiene lugar mayoritariamente en la red acrílica mientras que en el sistema SBS/LA además tiene lugar de la cadena lateral alifática de laurilo (Figuras 18 y 19). Esta señal desaparece rápidamente cuando se corta la luz.

Bajo estas condiciones de irradiación, todas las matrices se entrecruzan totalmente después de 16 minutos de irradiación. El sistema SBS/LA presenta una densidad de entrecruzamiento más alta que el sistema SBS/BA (confirmado por una menor absorción de disolvente a hinchamiento total de la muestra). Esto está de acuerdo con la reacción adicional de captura de hidrógeno en la cadena alifática de LA, anteriormente mencionada.

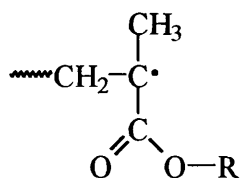
Cuando se utiliza metacrilato de butilo (BMA) como monómero el espectro es totalmente diferente (Figura 20).





**Figura 20.** Espectro de RSE bajo irradiación para SBS / BMA / DMPA.

La señal de RSE obtenida se corresponde con el patrón bien conocido de 9 líneas descrito para el radical de propagación metacrílico<sup>141</sup> (Figura 21).



**Figura 21.** Radical de propagación metacrílico.

El espectro de 9 líneas se puede separar en dos grupos de líneas, cinco intensas (intensidades relativas 1:4:6:4:1), separadas por igual por 23 G, y cuatro interiores (intensidades relativas 1:3:3:1) separadas por 25 G. La señal del espectro de RSE se puede explicar como resultado de la interacción del electrón desapareado en un orbital p de un carbono con hibridación  $sp^2$  con los tres átomos de hidrógeno equivalentes del grupo metilo, que posee giro libre, y con los grupos metileno en  $\beta$  adoptando una distribución gaussiana de poblaciones alrededor de ciertas conformaciones preferentes<sup>40</sup>.

Este espectro de 9 líneas, generalmente, se atribuye al radical de propagación metacrílico en “estado sólido” o “estado vítreo”<sup>141</sup>, también denominado por algunos autores radical “atrapado”. Cuando la polimerización tiene lugar en un medio líquido en donde el macrorradical tiene alta movilidad, el espectro que se detecta posee 13 líneas<sup>141</sup>. En este caso, donde la polimerización del monómero metacrílico tiene lugar en un medio polimérico, el espectro de 9 líneas aparece desde el comienzo de la fotopolimerización. Sin embargo, en las polimerizaciones en bloque en las que se produce entrecruzamiento y en donde el medio cambia de líquido a sólido, los radicales de fase sólida aparecen gradualmente durante la vitrificación, y la señal del espectro de RSE cambia con el tiempo de irradiación, pasando de un espectro de 13 líneas (asociado al radical de propagación en fase líquida) a otro de 9 líneas.

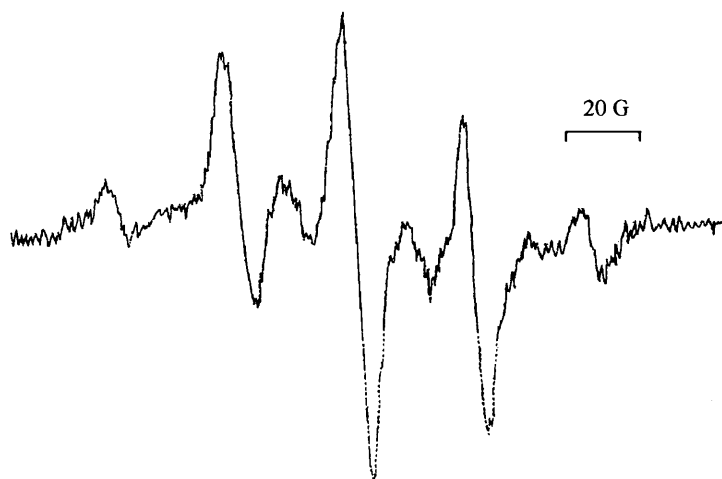
En este caso, los resultados indican que la polimerización tiene lugar desde el principio en un estado de movilidad restringido. Este hecho es una confirmación adicional de que el mecanismo de polimerización en matrices poliméricas, a estas concentraciones de monómero, está controlado por la difusión por reacción en todo el intervalo de reacción, confirmando nuestros resultados anteriores<sup>15</sup>. Esto ocurre incluso cuando el sistema polimérico está a una  $T > T_g$ , en donde en principio cabría suponer que no hay tanta restricción de movilidad de la cadena. El espectro de 9 líneas permanece durante todo el tiempo de irradiación. Las intensidades relativas 1:4:6:4:1 entre las cinco líneas principales del espectro cambian gradualmente a 1:4:7,5:4:1 según avanza la polimerización, indicando la aparición de la señal correspondiente al radical bencílico, superpuesta a la línea central del multiplete.

Cuando los metacrilatos de laurilo (LMA) y de 2-etilhexilo (EHMA) se polimerizan en una matriz de SBS, los espectros de RSE que se obtienen son sustancialmente iguales entre sí y al del metacrilato de butilo (BMA).

El espectro de RSE de la polimerización del metacrilato de laurilo también muestra una intensidad más alta para la línea central del quinteto que la esperada para una relación de intensidades relativas 1:4:6:4:1. Esto es debido a la contribución del radical bencílico al espectro total.

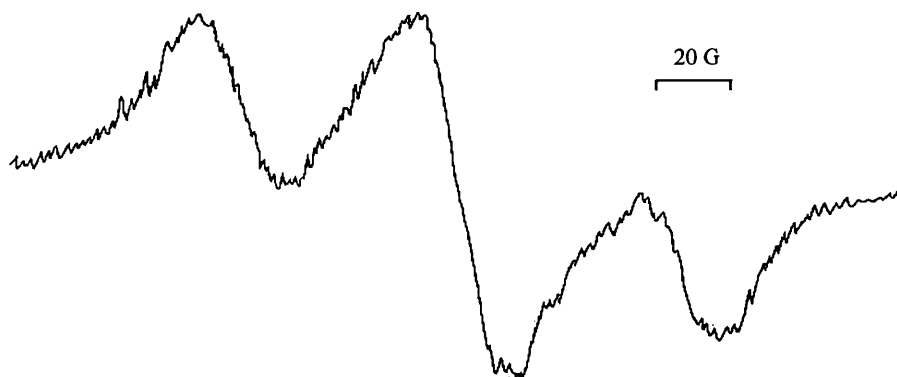
#### VI.2.1.3. *Sistemas polímero-fotoiniciador-monómero difuncional.*

Cuando se irradia el sistema SBS / 1,6-hexanodioldimetacrilato (HDDMA) se observa un espectro muy intenso de 9 líneas del radical de propagación metacrílico desde el comienzo de la polimerización (Figura 22), tal y como tiene lugar en el caso de los monómeros metacrílicos multifuncionales en bloque<sup>74</sup> después de alcanzar el estado gel.



**Figura 22.** Espectro de RSE del SBS / HDDMA / DMPA bajo irradiación.

Por otro lado, cuando se irradia el sistema formado por 1,6-hexanodioldiacrilato (HDDA) y SBS se registra un espectro de tres líneas con una separación entre líneas de 28 G (Figura 23) que se asigna al radical de cadena terciario<sup>142</sup> (Figura 19).

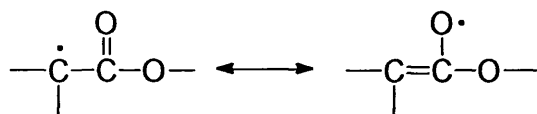


**Figura 23.** Espectro de RSE del sistema SBS / HDDA / DMPA bajo irradiación.

Este radical procede de la captura del hidrógeno de la posición  $\alpha$  con respecto al grupo éster de la red acrílica entrecruzada por parte de los radicales del iniciador y/o de los radicales libres de propagación. El radical de cadena es el único que se detecta durante la reacción de polimerización y no se produce cambio aparente de la intensidad durante la irradiación. El espectro puede simularse considerando una distribución gaussiana de los radicales conformeros dispersos alrededor de una conformación preferencial<sup>63,64</sup>. Esta conformación debería estar inclinada  $10^\circ$  respecto de la distribución simétrica donde los dos hidrógenos metilénicos tendrán un ángulo dihedro de  $60^\circ$ <sup>40</sup>.

La imposibilidad de detectar el radical acrílico de propagación mientras tiene lugar la polimerización puede explicarse en función de la menor estabilidad termodinámica del radical acrílico secundario frente al radical terciario de propagación presente en los sistemas con metacrilatos.

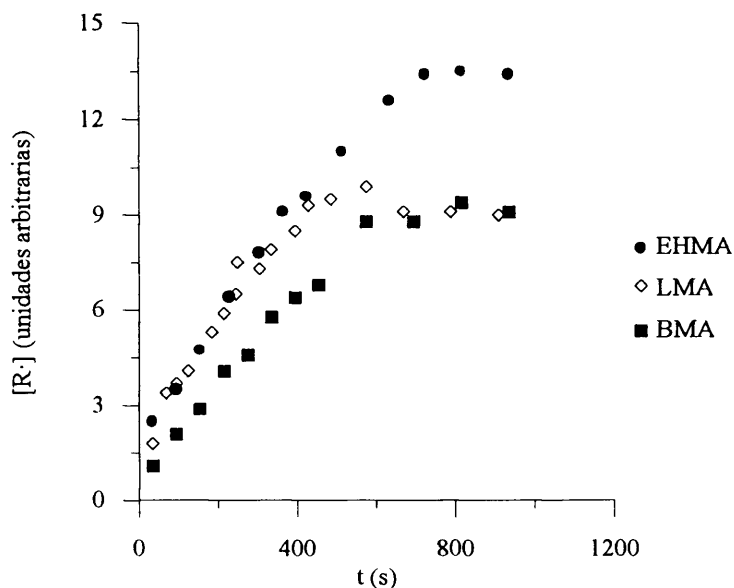
Por otra parte, los procesos de captura de hidrógeno en una cadena poliacrílica se dan con mayor facilidad que en una metacrílica, ya que la reacción se puede producir en la posición  $\alpha$  del grupo éster de la cadena de poliacrilato dando un radical libre terciario relativamente estable<sup>40</sup>:



**Figura 24.** Deslocalización del radical formado en  $\alpha$  del grupo éster.

### **VI.2.2. *Análisis cinético de la fotopolimerización.***

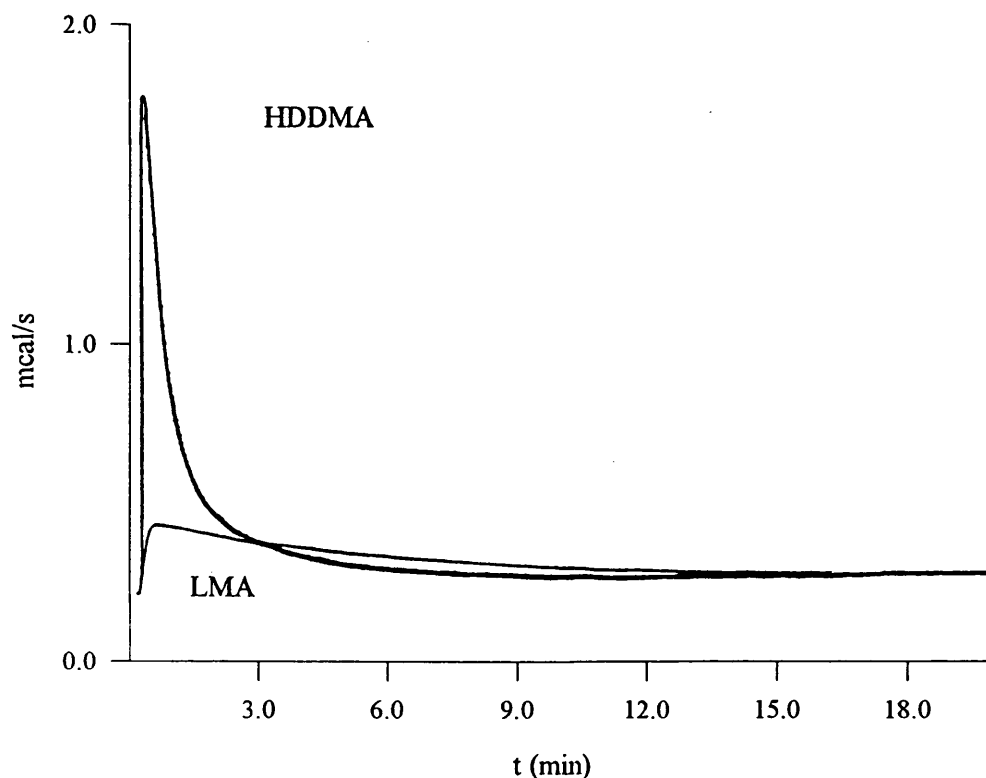
La concentración relativa de los radicales metacrílicos en propagación se ha seguido con el tiempo de irradiación, midiendo las intensidades de una línea del espectro a lo largo del tiempo. La línea elegida ha sido en todos los casos la tercera del espectro, dado que es la más intensa que no se superpone a otras señales que pueden aparecer en el espectro. En la Figura 25 se ha representado la concentración relativa del radical metacrílico de propagación frente al tiempo de polimerización para BMA, LMA y EHMA.



**Figura 25.** Variación de la concentración de los radicales de propagación metacrílicos en función del tiempo de irradiación.

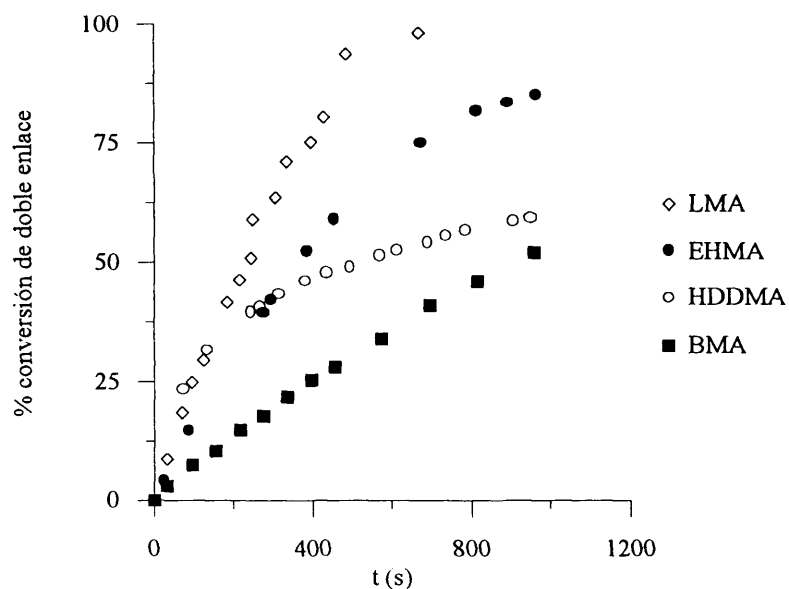
De la forma general de las curvas se pueden concluir algunas características de la polimerización. Existe un crecimiento continuo de la concentración de radicales desde el principio de la reacción durante un período de tiempo variable, después del cual la concentración de radicales permanece prácticamente constante. Este tiempo depende del monómero empleado. Para EHMA y BMA es del orden de los 700 s de irradiación mientras que para el LMA se alcanza el máximo de la curva en un período de tiempo mucho más corto (aproximadamente 400 s).

Es importante señalar que el aspecto de las curvas no coincide con el perfil de las curvas del calor liberado durante la reacción (Figura 26), porque existen en el medio radicales “atrapados” o “congelados” que se detectan espectroscópicamente dando señal de RSE, pero no contribuyen a la reacción de polimerización y, por tanto, no se detectan por calorimetría diferencial de barrido. La interpretación de estas diferencias puede dar información sobre los mecanismos que tienen lugar.



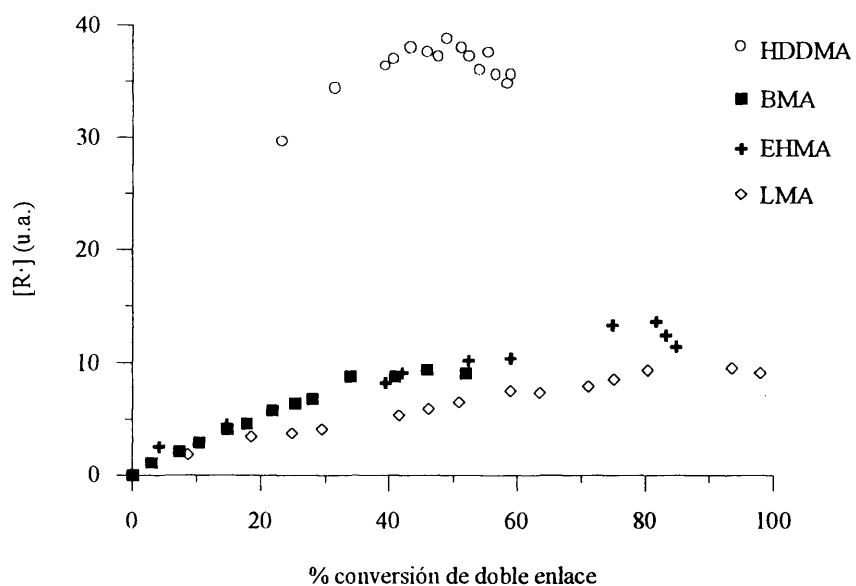
**Figura 26.** Curvas de foto-DSC para las polymerizaciones de HDDMA y LMA en matriz de SBS.

A partir de las exotermas de polimerización obtenidas se aprecia que la velocidad máxima de polimerización se alcanza entre 1 y 3 minutos de irradiación mientras que la conversión crece continuamente hasta el final de la irradiación (tiempo de irradiación: 16 min) (Figura 27). En este punto la conversión de doble enlace para LMA alcanza el 100%. El BMA y EHMA polimerizan a una velocidad ( $R_p$ ) más baja dado que sus valores de  $k_p/k_t^{1/2}$  son más bajos<sup>30</sup>. El HDDMA lo hace con una velocidad inicial de polimerización más alta, como era de esperar al tratarse de un monómero difuncional ya que posee una concentración de doble enlace más alta, llegando a un 24% de conversión a 75 s. A partir de este valor de conversión, que se identifica generalmente como punto gel, la polimerización continúa a velocidad más baja y la conversión aumenta lentamente hasta lograr un valor límite del orden del 59%. Este valor coincide con los datos descritos para la polimerización de monómeros multifuncionales<sup>15</sup>.



**Figura 27.** Representación de la conversión de doble enlace frente al tiempo de irradiación para diferentes metacrilatos en matriz de SBS.

Las curvas de intensidad relativa de la señal de RSE de los radicales de propagación frente a la conversión de doble enlace se muestran en la Figura 28.



**Figura 28.** Intensidad relativa de  $[R\cdot]$  frente a la conversión de doble enlace para diferentes metacrilatos.



Como ya se ha comentado, la señal de RSE de HDDMA es más intensa que la de los monometacrilatos, incluso siendo su velocidad de polimerización ( $R_p$ ) solamente dos veces más alta. Esto se puede explicar en función de las mayores restricciones de movilidad que tiene el radical de propagación implicado en una reacción de entrecruzamiento. Estas restricciones de movilidad otorgan al radical mayor estabilidad, por tanto, mayor tiempo de vida y una mejor detección por RSE. Asimismo, el hecho de que el LMA posea una señal más débil que la del BMA y el EHMA teniendo velocidades de polimerización similares, confirma también el mecanismo propuesto de captura del hidrógeno de la cadena alifática del laurilo.

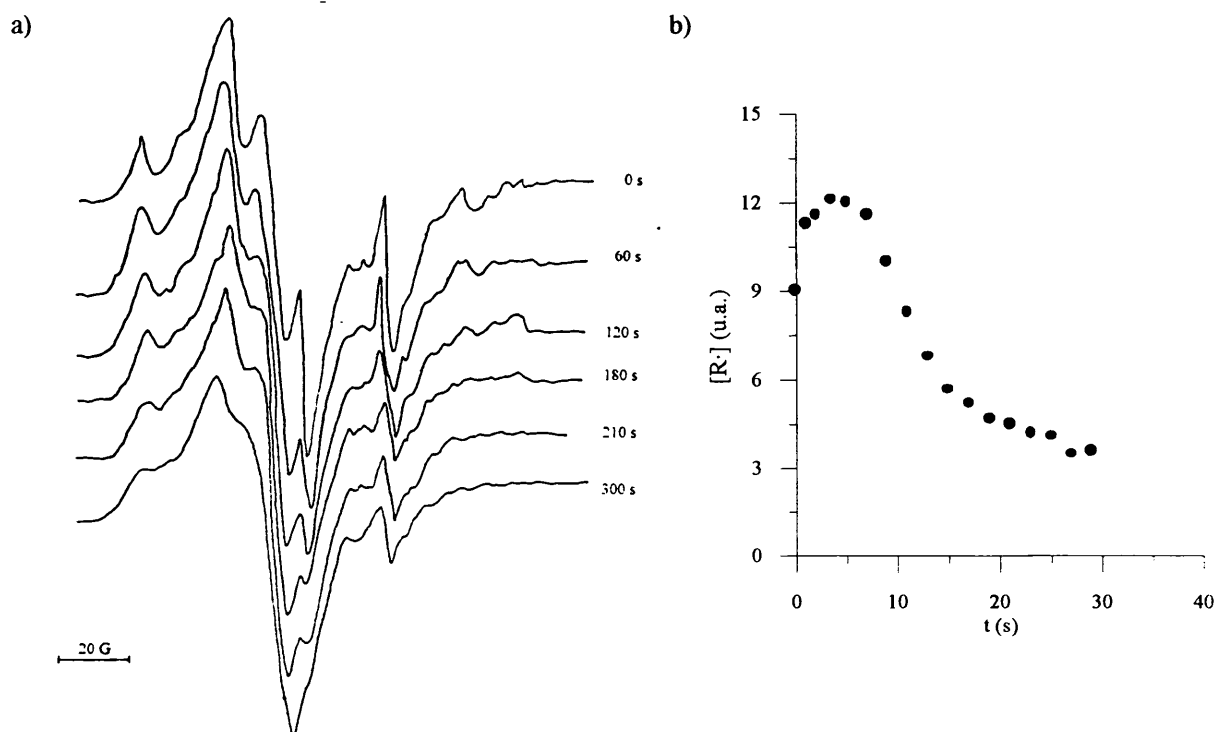
### **VI.3. REACCIONES EN LA OSCURIDAD (PROCESO DE POST-POLIMERIZACIÓN).**

Las reacciones en la oscuridad se han seguido de la misma manera que las de polimerización, midiendo la disminución de la concentración de radicales en propagación a partir del momento en el que se corta la luz. Asimismo se realizaron simulaciones por ordenador para estudiar el decaimiento de los radicales de propagación considerando terminación bimolecular normal y reacciones de transferencia de los radicales a la matriz. Se encontraron diferencias en las reacciones de terminación para los monómeros mono- y difuncionales cuando se fotopolimerizaron en un medio sólido. Se han calculado las constantes cinéticas absolutas para las reacciones de transferencia de hidrógeno con la matriz, las constantes cinéticas relativas de velocidad para el acoplamiento radical-radical y los tiempos de vida media para los radicales.

#### **VI.3.1. Monometacrilatos.**

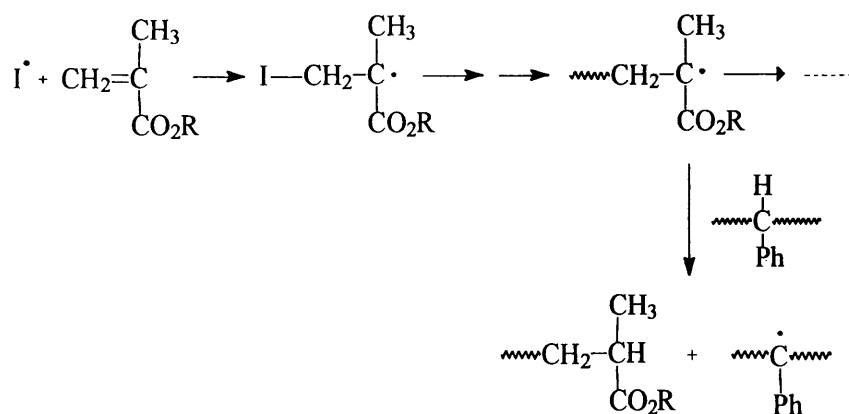
Para profundizar en el conocimiento del comportamiento de los radicales durante la polimerización, se realizaron una serie de experimentos de post-polimerización. En estas experiencias se exponen las muestras a la luz durante un período dado de tiempo. Después de ese tiempo se corta la luz y se registran los cambios en la concentración de los radicales durante el período de oscuridad.

Para los metacrilatos de butilo, laurilo y etilhexilo en la matriz de SBS aparece un espectro intenso de 9 líneas que corresponde al radical de propagación metacrílico después del período de irradiación. Cuando se corta la luz el radical de propagación metacrílico desaparece gradualmente. Simultáneamente, el singlete ancho identificado como el radical bencílico<sup>17</sup> (que solapa con la línea central del multiplete de 9 líneas) aparece como una señal diferenciada y crece al principio del período de oscuridad (Figura 29). Esta señal decae lentamente después de 300 segundos aproximadamente.

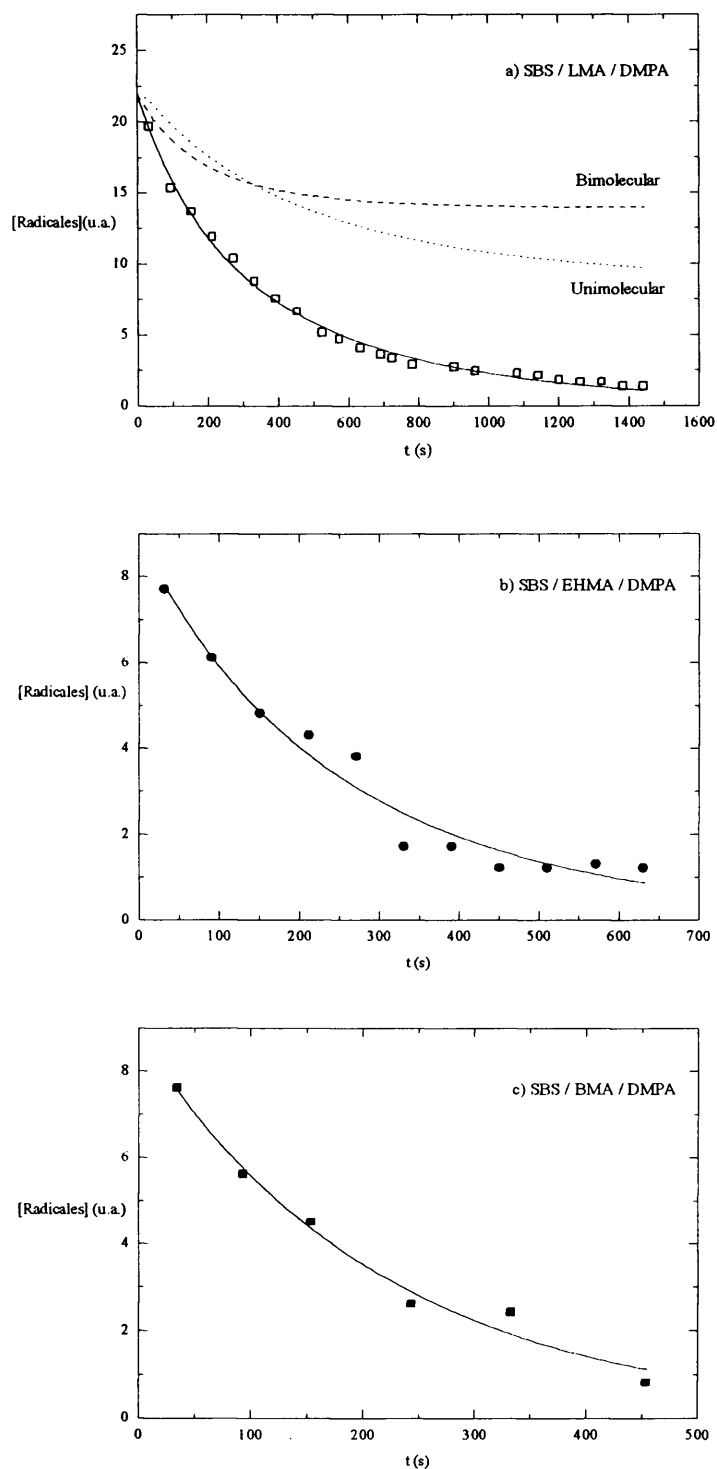


**Figura 29.** a) Variación del radical de propagación metacrílico del SBS / BMA / DMPA y del radical bencílico después del periodo de irradiación. b) Evolución del radical bencílico con el tiempo en la oscuridad.

La evolución con el tiempo de esta señal sugiere que un camino importante para la reacción de terminación es la captura de los hidrógenos bencílicos de la matriz por parte del radical en propagación (Figura 30).



**Figura 30.** Reacción de captura de los hidrógenos bencílicos del “binder”.



**Figura 31.** Variación de la concentración del radical de propagación metacrílico durante el período de oscuridad para los tres monómeros monofuncionales. a) SBS / LMA, b) SBS / EHMA, c) SBS / BMA.

- ajuste de los datos experimentales mediante la ecuación [52]
- contribución a la curva ajustada de la terminación bimolecular
- ..... contribución a la curva ajustada de la terminación unimolecular

Como se puede ver, el radical de propagación desaparece completamente después de 800 s de oscuridad aproximadamente, lo que quiere decir que los radicales metacrílicos no permanecen atrapados en la matriz.

Los resultados que se dan a continuación señalan que es necesario considerar un mecanismo que incluya tanto la terminación bimolecular de los radicales de propagación como las reacciones de transferencia a la matriz. Por lo tanto, la velocidad de desaparición de los radicales de propagación se puede describir por la siguiente ecuación cinética:

$$-d[R\cdot]/dt = k_t[R\cdot]^2 + k_{tr}[R\cdot][B] \quad [51]$$

donde  $[R\cdot]$  es la concentración instantánea de radicales en el período de oscuridad,  $[B]$  es la concentración de la matriz,  $k_t$  es la constante cinética para la terminación normal bimolecular y  $k_{tr}$  es la constante cinética de transferencia con la matriz.

La integración de la ecuación es sencilla debido a que  $[B]$  es muy grande en comparación con  $[R\cdot]$  y se puede considerar que permanece constante durante la polimerización. Así, se obtiene:

$$[R\cdot] = \frac{k_{tr}[B][R\cdot]_0 C(t)}{k_{tr}[B] + k_t[R\cdot]_0 \{(1 - C(t))\}} \quad [52]$$

donde

$$C(t) = \exp(-k_{tr}[B]t) \quad [53]$$

siendo  $[R\cdot]_0$  la concentración de los radicales de propagación al comienzo del período de oscuridad y  $t$  el tiempo.

Las simulaciones por ordenador de los resultados experimentales usando la ecuación [52] se muestran en la Figura 31. Los mejores valores para  $k_t'$  y  $k_{tr}[B]$  obtenidos en la simulación se indican en la Tabla XVIII.

Monómero	$k_{tr}[B]$	$k_t'$	$\tau$ (s)
BMA	3,37E-3	1E-4	229
LMA	1,55E-3	9,5E-5	228
EHMA	1,33E-3	3E-4	173

**Tabla XVIII.** Valores de  $k_t'$  y  $k_{tr}[B]$  obtenidos por simulación y de los tiempos de vida media para los tres radicales de propagación metacrílicos (BMA, LMA, EHMA).

Es importante indicar que estamos operando con concentraciones relativas de radicales (se han tomado como tales las intensidades de los picos en los espectros de RSE dado que la anchura de línea permanece constante durante el experimento) y, por tanto, si consideramos que las intensidades son directamente proporcionales a las concentraciones reales de los radicales mediante un factor  $\phi$ , el valor verdadero de la constante de terminación bimolecular  $k_t$  será el valor obtenido en la simulación multiplicado por  $\phi$ , pudiéndose obtener directamente de la simulación el valor de  $k_{tr}$ .

El análisis de los valores para las constantes de terminación y de transferencia obtenidas de la simulación (Tabla XVIII) indica que un buen ajuste para los resultados experimentales requiere un valor distinto de cero para  $k_{tr}[B]$  en las polimerizaciones de los tres monómeros metacrílicos. Este hecho muestra claramente la existencia simultánea de decaimientos de primer y segundo orden del radical de propagación para los tres monómeros, lo que confirma la transferencia de un hidrógeno bencílico a la posición de propagación en la reacción de terminación, y está de acuerdo con los resultados espectroscópicos hallados anteriormente. También es interesante resaltar que el valor de  $k_{tr}$  es muy bajo en comparación con los valores normales de un buen agente de transferencia<sup>132</sup>. Sin embargo, debido a que  $[R\cdot] \ll [B]$  (ecuación [51]), su influencia en el consumo del radical es muy importante, como se muestra en la Figura 31 a).

Por otro lado, los valores verdaderos de los tiempos de vida media ( $\tau$ ) para los radicales en las diferentes reacciones se pueden calcular directamente a partir de las simulaciones por medio de la ecuación:

$$\tau = \frac{1}{k_{tr}[B]} \ln \frac{2k_{tr}[B] + k_t' h_0}{k_{tr}[B] + k_t' h_0} \quad [54]$$

donde  $h_0$  es la intensidad a tiempo cero de la señal de RSE a partir de los cálculos.

En los dos límites para las reacciones de terminación bimolecular o pseudounimolecular,  $\tau$  viene dado por:

$$\tau = \frac{1}{k_t h_0} \quad [55]$$

y

$$\tau = \frac{1}{k_{tr}[B]} \ln 2 \quad [56]$$

Los tiempos de vida media calculados para los tres radicales metacrílicos de propagación (butilo, laurilo y etilhexilo) se indican también en la Tabla XVIII. Todos ellos son del mismo orden de magnitud, indicando que el entorno del radical y la rigidez de la matriz son equivalentes para las tres muestras.

### VI.3.2. Dimetacrilatos.

El radical de propagación que aparece al principio del período de oscuridad decae mucho más lentamente cuando el monómero es HDDMA que cuando se trata de monómeros monofuncionales. La disminución en la concentración de radicales se ha estudiado para diferentes conversiones (Figura 32).

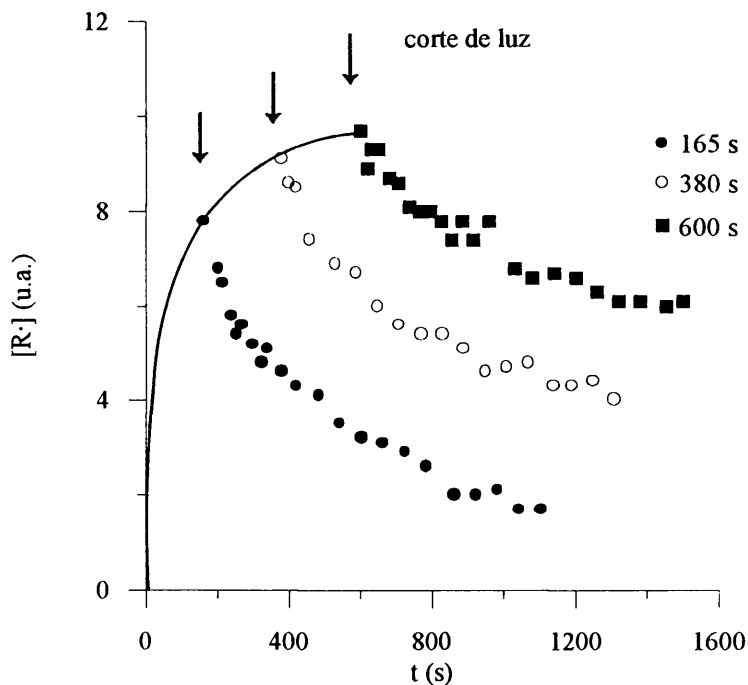
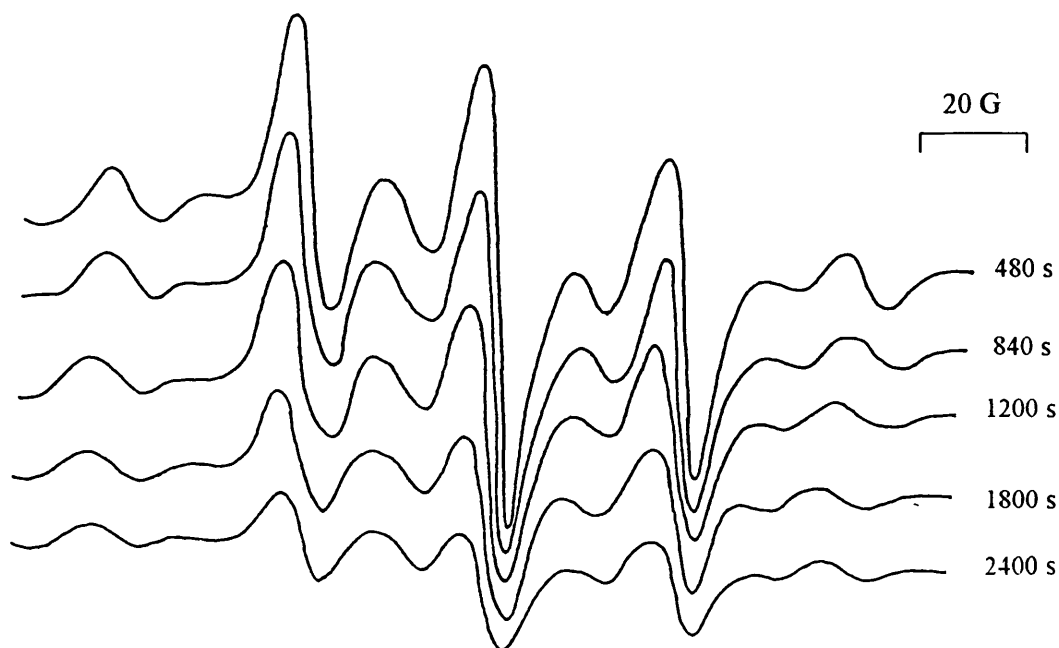


Figura 32. Curvas de decaimiento de la concentración del radical de propagación del SBS/HDDMA/DMPA para diferentes conversiones.

Por otro lado, no se encontraron nuevas señales en los espectros de RSE durante la evolución de las señales en la oscuridad (Figura 33).





**Figura 33.** Evolución del radical de propagación metacrílico del SBS/HDDMA con el tiempo en la oscuridad.

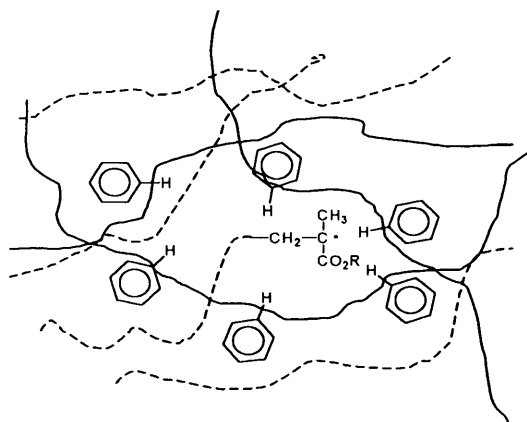
Por tanto, las reacciones de terminación de los radicales en crecimiento se pueden describir considerando únicamente un mecanismo de terminación bimolecular, ya que no se detecta la formación de radicales por reacciones de transferencia en las polimerizaciones del monómero difuncional en presencia de una matriz polimérica.

Las diferencias entre las reacciones de terminación para los metacrilatos mono y difuncionales son importantes. La cinética de la reacción de terminación encontrada para los monómeros monofuncionales es una mezcla de segundo y pseudo-primer orden, mientras que para el monómero difuncional es únicamente bimolecular.

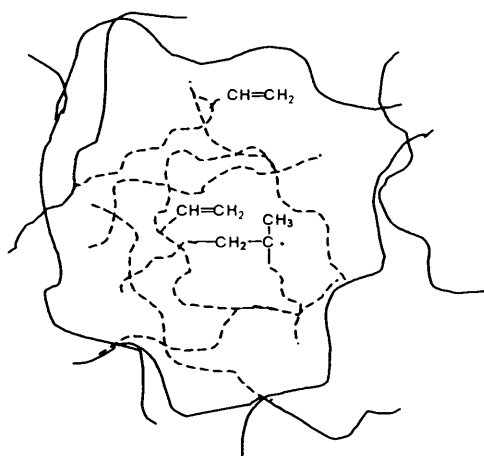
En el primer caso, esto significa que el radical en propagación está rodeado de un entorno relativamente homogéneo, en donde los hidrógenos bencílicos están suficientemente próximos como para ser capturados por el radical en propagación (Figura 34 a)).

En el caso de un monómero difuncional el radical de propagación es una especie de vida larga que termina a través de una reacción bimolecular con otro radical de propagación sin detectarse, en ningún caso, la reacción de terminación por transferencia de hidrógeno. Probablemente, la red metacrílica entrecruzada está segregada o separada de la matriz y en esta situación los hidrógenos bencílicos no se encuentran en el microentorno del radical de propagación no siendo accesibles para ser capturados. Entonces la reacción de terminación puede tener lugar exclusivamente (aunque muy lentamente debido a las grandes restricciones de movilidad de la cadena) a través de reacción bimolecular. Sin duda alguna, esto indica que la polimerización y entrecruzamiento de monómeros tetrafuncionales en matrices poliméricas ocurre en un sistema microheterogéneo donde el radical de propagación está sólo rodeado por una red entrecruzada de monómero (Figura 34 b)).

a) Metacrilatos Monofuncionales



b) Metacrilatos Difuncionales



**Figura 34.** Alrededores del radical de propagación, a) para un monómero monofuncional y b) para uno difuncional.

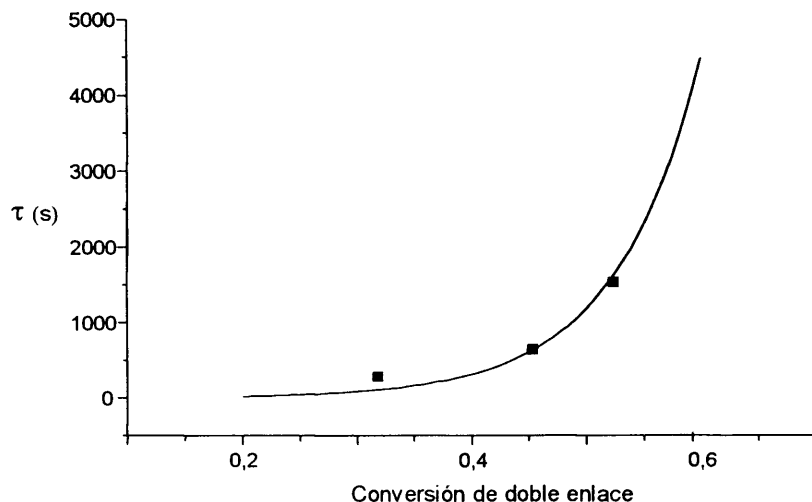
En la literatura se ha encontrado que el entrecruzamiento por polimerización de monómeros vinílicos multifuncionales en bloque es, generalmente, una mezcla heterogénea de monómero, polímero gelificado y microgeles<sup>42</sup>. Se han propuesto tres mecanismos posibles para la formación de esta red no ideal: a) formación de anillo o ciclación debida a reacciones intramoleculares, b) reactividad reducida de los grupos vinilo, c) efecto molecular de apantallamiento de los grupos vinilo por formación de microgeles.

Se denominan “microgeles” al entrecruzamiento interno y a las estructuras rígidas en la cadena primera de polímero<sup>143</sup>. Muchos grupos vinilo están ocluidos en el corazón de los microgeles y muestran una menor o nula reactividad, denominándose efecto de “apantallamiento molecular”. Se han publicado estudios<sup>144</sup> interesantes sobre la formación de microgeles en la polimerización en bloque de monómeros difuncionales.

Los resultados detallados aquí prueban la existencia de la formación de microgel y de los efectos de apantallamiento molecular, no sólo cuando el monómero se polimeriza en bloque (como ya ha sido postulado en la literatura), sino también cuando es polimerizado en una matriz de polímero.

Si la densidad de entrecruzamiento es lo suficientemente alta, o el monómero se ha consumido (y, por tanto, el radical de propagación no puede moverse por difusión por reacción), estos radicales no pueden terminar fácilmente, permaneciendo en la red. En esta capa polimérica, se supone que las moléculas de monómero se han consumido totalmente y la polimerización continúa por reacción de los radicales con los dobles enlaces vecinos laterales del esqueleto polimérico. Esto elimina la terminación de primer orden vía captura de hidrógeno e incrementa la densidad de entrecruzamiento con el tiempo de irradiación, siendo ésta la razón para el aumento del tiempo de vida media con el aumento en conversión.

El incremento en el tiempo de vida media con la conversión es claro y la simulación matemática parece indicar un crecimiento exponencial de  $\tau$  con la conversión como se puede ver en la Figura 35.



**Figura 35.** Variación del tiempo de vida media con la conversión para SBS / HDDMA.

Es importante señalar que la curva simulada del tiempo de vida media alcanza un valor muy alto para una conversión de doble enlace de aproximadamente del 60-65%, lo que está de acuerdo con el valor límite de conversión obtenido experimentalmente. Para estos valores de tiempo se observa por calorimetría que la polimerización se detiene totalmente dentro del tiempo de medida.

Un hecho importante observado en todos los casos (tanto en los monómeros mono- como en los difuncionales), es que la fracción de radicales atrapados tiende a cero, y obviamente, el valor cuasi-cero se conseguirá a tiempos mayores para conversiones mayores. En nuestra opinión, debe revisarse el concepto de radicales atrapados, que es muy común en la literatura, ya que la fracción de estos radicales depende del tiempo de medida. Por ello y siempre que se obtengan valores de  $k_t$  distintos de cero, no se puede hablar de radicales atrapados porque su concentración varía con el tiempo, es decir, se trata de una magnitud dinámica.

Nada más terminar las experiencias en la oscuridad, las muestras se sumergieron inmediatamente en cloroformo para determinar la fracción de entrecruzamiento y los valores de hinchamiento. En la Tabla XIX se presentan los resultados.

tiempo de irradiación (min)	$M_0$ (g)	$M_{eq}$ (g)	$M_{CHCl_3}$ (g) absorbidos	$M_f$ (g)	% fracción entrecruzada
5	0,0328	0,3238	0,2910	0,0259	79
10	0,0328	0,2836	0,2508	0,0269	82
15	0,0326	0,2713	0,2387	0,0276	84

**Tabla XIX.** Valores de hinchamiento y de % fracción entrecruzada para el sistema SBS/ HDDMA / DMPA en cloroformo a tiempos diferentes de irradiación.

Los valores obtenidos de cantidad de disolvente absorbido en el equilibrio indican que al aumentar el tiempo de irradiación se consigue una densidad de entrecruzamiento más alta (es decir, mayor conversión de doble enlace). Sin embargo, la fracción de muestra entrecruzada para los diferentes experimentos aumenta muy lentamente con la conversión (del 79 al 84%) confirmando que en el caso de la polimerización con entrecruzamiento de un metacrilato difuncional en medios poliméricos, la reacción tiene lugar en gran medida en el interior de los microgeles segregados del “binder” vecino en los primeros estadios de la reacción de polimerización.

## **CAPÍTULO VII**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

## **VII.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.**

Se preparan disoluciones de polímero en tolueno al 20% en peso de los distintos sistemas, manteniéndose bajo agitación fuerte hasta total disolución del polímero. A continuación se añade el fotoiniciador (BP o DMPA) con una concentración del 1 al 5 % en peso, en función de la experiencia, y en su caso el monómero indicado en la concentración correspondiente. Se dejan evaporar en placas Petri y posteriormente, se secan a vacío moderado para asegurar la eliminación total del disolvente, sin evaporación de monómero. Los filmes así obtenidos son translúcidos, homogéneos y de un espesor determinado (que varía de 0,5 a 1 mm).

Los filmes empleados en FT-IR se obtienen vertiendo las disoluciones de polímero y fotoiniciador (BP y DMPA) al 2 % en peso sobre una plancha adecuada y se pasa sobre ellas un extendedor dejándolas secar.

En el análisis de la cinética de hinchamiento, se recortan planchas circulares de aproximadamente 20 mm de diámetro con un espesor de 0,5 mm, empleando las mismas concentraciones que en el caso del infrarrojo.

Para el estudio de la fotopolimerización en matrices sólidas por fotocalorimetría diferencial de barrido, se utilizan planchas circulares de 5,5 mm de diámetro y con un espesor de  $1 \pm 0,1$  mm a partir de los filmes de partida. Las concentraciones de los monómeros son del 12-13 % (g/100 cc) y del 1% en peso para el fotoiniciador (DMPA). Cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en disolución o en bloque, se depositan en el portamuestras 20  $\mu$ L y se emplea una jeringa Hamilton de 25  $\mu$ L.

En el caso de la espectroscopía de resonancia de spin electrónico (RSE), utilizamos muestras rectangulares de 1x 0,5 cm, cortadas a partir de los filmes de 1 mm de espesor. Éstas son las dimensiones de la base del portamuestras diseñado que permite el estudio *in situ* de la fotopolimerización por RSE, ajustándose perfectamente a la cavidad del aparato. Las concentraciones de los monómeros empleados son del 10% en peso y los fotoiniciadores (BP y DMPA) del 1 al 5% en peso según la experiencia.

## VII.2. SISTEMAS DE IRRADIACIÓN.

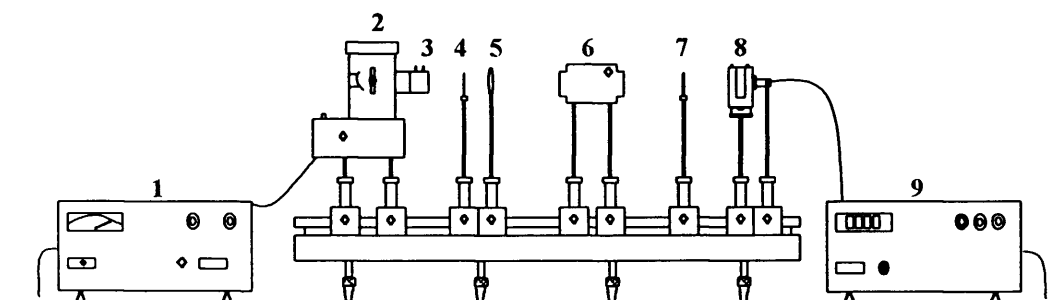
### VII.2.1. *Determinación de los rendimientos cuánticos de fotorreducción y fotofragmentación.*

Para las medidas de los rendimientos cuánticos de fotorreducción y fotofragmentación se ha empleado un sistema de irradiación que consta de los siguientes elementos dispuestos en un banco óptico:

1. Fuente de alimentación universal y arranque de la lámpara (Kratos Universal LPS 255HR).
2. Lámpara de mercurio de alta presión, Philips (Hg-CS 500 W/2), alojada en una carcasa provista de refrigeración y sistema óptico de focalización.
3. Filtro de infrarrojo termostatzado con agua.
4. Diafragma automático programable (Oriel 6047).
5. Lente de focalización biconvexa de cuarzo.



6. Monocromador de alta resolución, Kratos 6M252, provisto de sistemas de focalización y rendijas de entrada y salida.
7. Diafragma fijo.
8. Portamuestras termostatzado, con agitador y portadetector.
9. Radiómetro International Light, modelo IL-700, provisto de un cabezal fotodetector (fotodiodo).



**Figura 36.** Esquema del banco óptico empleado en las irradiaciones de los compuestos modelo.

Las irradiaciones se han llevado a cabo en disolución utilizando una cubeta de cuarzo de 1 cm de camino óptico y 4 mL de volumen total. En las irradiaciones bajo atmósfera inerte se utiliza una cubeta de las mismas dimensiones cerrada por un sistema de dos llaves por las que la muestra se satura en atmósfera de nitrógeno (L-48) con el objeto de eliminar el oxígeno del medio (< 2 ppm).

Los rendimientos cuánticos de fotorreducción ( $\phi_r$ ) y de fotofragmentación ( $\phi_f$ ) se definen como la relación entre el número de moles de producto transformados y el número de moles de fotones (einstein) absorbidos por la muestra. Se irradiaron las disoluciones de benzofenona (BP) y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) con una concentración aproximada de  $10^{-2}$  M en los compuestos modelo a una longitud de onda de irradiación de 334 nm. La fotorreacción se siguió por espectroscopía UV-visible con un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer UV-250 según se describió anteriormente<sup>85</sup>. Las disoluciones de benzofenona se desgasificaron borboteando nitrógeno (L-48) sobre la disolución durante 30 minutos y las de DMPA se irradiaron en presencia de oxígeno.

La valoración de producto desaparecido por fotorreducción o fotofragmentación se hace midiendo la caída de la absorbancia con el tiempo de irradiación en el máximo de la banda de absorción del cromóforo, aplicando la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon c l \quad [57]$$

La luz absorbida en cada intervalo se calcula introduciendo el valor de la absorbancia a la  $\lambda_{irr}$  en cada medida mediante la expresión:

$$I_a = I_0 \left( 1 - 10^{-Abs(\lambda_{irr})} \right) \quad [58]$$

La intensidad de luz incidente,  $I_0$ , se determinó a través de la lectura radiométrica, previo calibrado con el actinómetro comercial Aberchrome 540 y siguiendo el método convencional descrito en la bibliografía<sup>145,146</sup>.

### **VII.2.2. Irradiaciones semipreparativas en disolución.**

Las disoluciones de BP bajo  $N_2$  y de DMPA en presencia de oxígeno, con una concentración de  $10^{-2}$  M en el correspondiente compuesto modelo, se irradian con una lámpara de Xe de 900 W provista de un filtro de corte de las longitudes de onda por debajo de 313 nm. Las disoluciones irradiadas se inyectan directamente en el sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). La identificación de los productos se realiza por las fragmentaciones observadas en el espectro de masas y en el caso del benzopinacol por comparación con una muestra real.

### VII.3. ESTUDIO FOTOCALORIMÉTRICO.

#### VII.3.1. Fotocalorimetría diferencial de barrido.

El estudio de las reacciones de fotopolimerización se realizó en un calorímetro diferencial de barrido comercial Perkin Elmer DSC-4, modificado en nuestro laboratorio, incorporando un accesorio que permite la irradiación en la cámara del calorímetro simultáneamente a la toma de medidas. Este sistema consta de los siguientes elementos:

- A. En función del experimento llevado a cabo se han utilizado dos fuentes de luz diferentes:
- a) Lámpara Hanovia Uvitron de alta presión de mercurio de 100W, provista de lentes de focalización de cuarzo y de un espejo de aluminio.
  - b) Sistema Macam-FLEXICURE equipado con una lámpara de media presión Sylvania 400W Hg.

En cada caso se especifica el sistema de irradiación utilizado.

- B. Los elementos dispuestos en el cilindro de aluminio cuando se emplea la lámpara Hanovia Uvitron de alta presión de Hg de 100W son los siguientes (Figura 37 a)):

1. Filtro neutro
2. Filtro sólido de infrarrojo Schott KG-1
3. Filtro de interferencia de 365 nm (International Light NB-365)

Cuando se emplea el sistema Macam-FLEXICURE se disponen (Figura 37 b)):

1. Filtro Pyrex, que elimina las  $\lambda$  por debajo de 313 nm.
2. Filtro de atenuación.

- C. Conector de fibras ópticas.
- D. Doble ramal de fibras ópticas flexibles de cuarzo, Schott Ibérica,  $I = 0,5$  cm.
- E. Cavidad del calorímetro diferencial donde se encuentran los dos pocillos, el de referencia (R) y el de muestra (M). En la parte inferior de la tapa (T) están grabados los conductos para el paso de nitrógeno. El calorímetro está conectado, a través de una interfase, a una unidad de datos Perkin-Elmer 3600 provista de pantalla e impresora.

Con la disposición de estos elementos como se indica en las Figuras 37 a) y b) fue posible la irradiación de muestras simultáneamente a la obtención de las curvas exotérmicas correspondientes a las reacciones de fotopolimerización con el calorímetro diferencial.

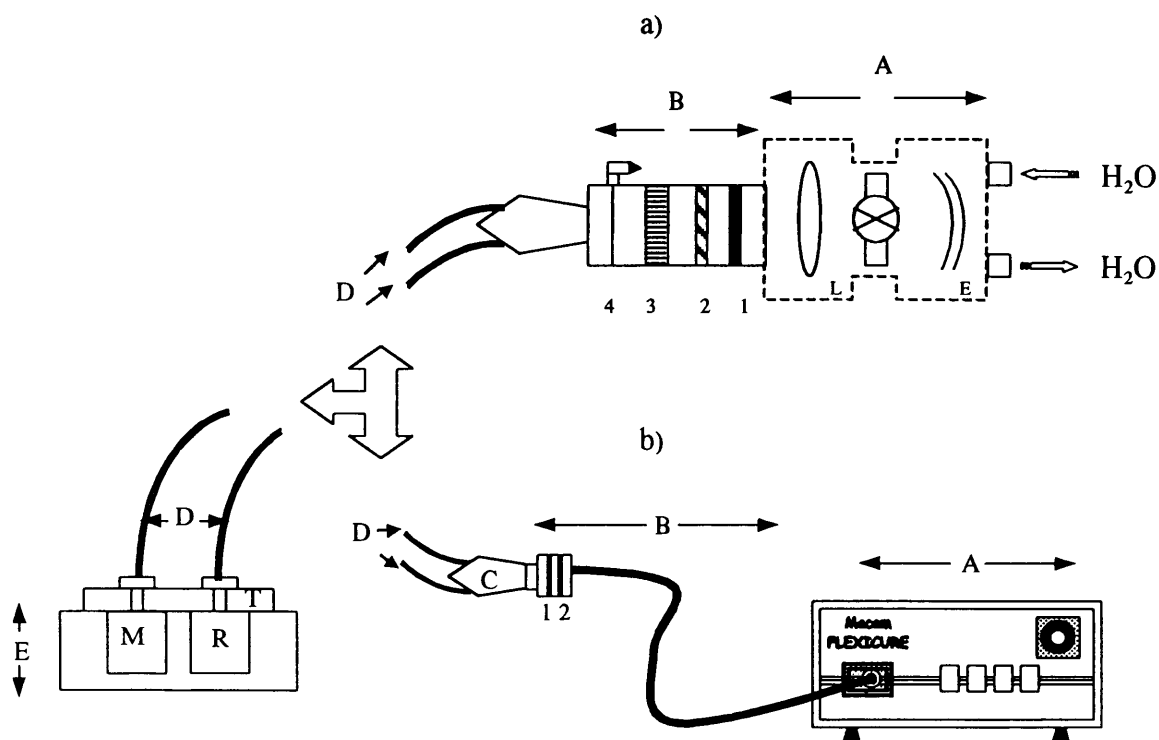


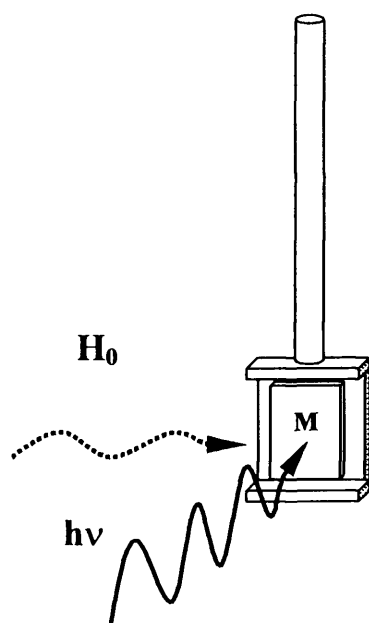
Figura 37. Sistema de fotocalorimetría empleado a) sistema Hanovia y b) Macam-FLEXICURE.

Todas las irradiaciones se realizaron en modo isoterma, a 40°C, en atmósfera de nitrógeno según el proceso descrito en la bibliografía<sup>147,148</sup> previo calibrado del calorímetro utilizando el punto de fusión del indio (6,8 cal/g). Para el almacenamiento de datos se usó una unidad de datos Perkin-Elmer 3600, que dispone del conveniente programa de integración para las curvas obtenidas.

La intensidad incidente se determinó midiendo el aumento de temperatura debido a la absorción de luz en el pocillo de muestra cuando se coloca una cápsula, idéntica a las utilizadas para irradiar las muestras, recubierta de una fina capa de grafito; mientras que en la referencia se dispuso la correspondiente cápsula de aluminio con el fin de obtener, por diferencia, el valor de la energía.

#### VII.4. RESONANCIA DE SPIN ELECTRÓNICO (RSE).

Las muestras rectangulares de 1 x 0,5 cm preparadas como se describió anteriormente se introdujeron en la cavidad del espectrómetro de resonancia de spin electrónico (RSE) en un soporte fabricado en nuestro laboratorio. Este portamuestras permite la colocación de la plancha en el centro de la cavidad del espectrómetro, perpendicular al haz de luz incidente y en el punto de máxima focalización del haz de microondas.

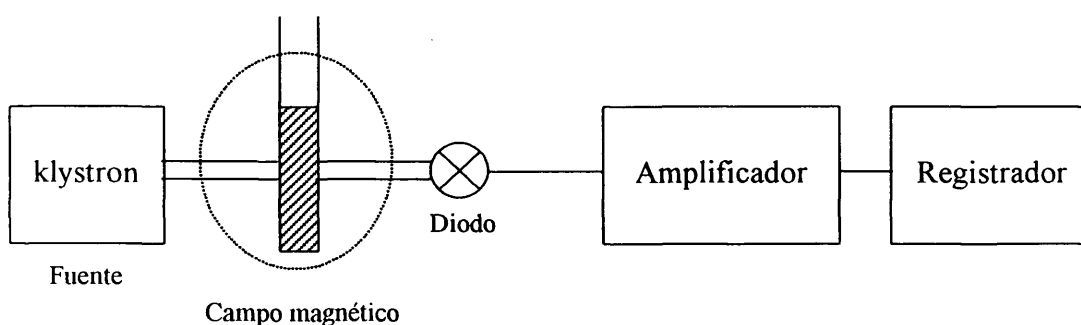


**Figura 38.** Portamuestras empleado en las irradiaciones.

El portamuestras diseñado permite la irradiación de la muestra en el interior de la cavidad del espectrómetro de resonancia de spin electrónico registrando en continuo los espectros de RSE. Las irradiaciones se han realizado con el sistema Macam-FLEXICURE colocando un filtro de corte Pyrex que elimina las longitudes de onda por debajo de 313 nm. La intensidad de luz recibida por la muestra es la misma que para los experimentos de fotocalorimetría diferencial de barrido.

Durante la fotopolimerización se registraron los espectros completos de los radicales a cortos intervalos de tiempo para controlar los detalles de la reacción desde el momento en que ésta comienza. Sin embargo, en aquellos casos donde los cambios en la concentración de los radicales fueron muy rápidos, se registró un espectro parcial de una línea seleccionada en lugar del barrido completo.

Los espectros de RSE se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian E-12 con una modulación de campo de 100 kHz operando a 9,5 GHz. La potencia de microondas fue siempre de 2 mW, la constante de tiempo de 0,3 s y el rango de barrido de 200 G.



**Figura 39.** Esquema básico de un aparato de RSE sencillo.

El espectrómetro de RSE utiliza como fuente de radiación electromagnética un tubo electrónico que genera radiación de microondas denominado klystron. El haz de microondas que sale de él es monocromático y llega a la muestra a través de una guía de ondas. La muestra se encuentra situada en un campo magnético  $H$  de magnitud variable, de forma que cuando se cumple la condición de resonancia [47] se observa una señal de RSE.

$$h\nu = g\beta H_r \quad [47]$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de salida del klystron,  $g$  es el factor  $g$  del electrón,  $\beta$  es el magnetón de Bohr y  $H_r$  es el campo magnético resonante.

La intensidad de microondas transmitida por la muestra llega a un rectificador de microondas, que en nuestro caso es el denominado “back diodo”, el cual transforma la radiación de microondas en corriente eléctrica fácilmente medible con gran precisión.

Si se representa el porcentaje de absorción frente al campo magnético  $H$ , obtenemos el espectro de absorción de RSE. Para aumentar el porcentaje de esa radiación absorbida por la muestra, y por tanto, la intensidad de la señal, se utiliza una caja rectangular o cilíndrica denominada cavidad, que es capaz de concentrar la máxima potencia de microondas cuando la frecuencia es tal que las dimensiones de esta cavidad resonante son múltiplos de semilongitudes de onda. La frecuencia más baja que cumple esta condición se denomina frecuencia de resonancia de la cavidad.

Se ha empleado una cavidad de reflexión de forma rectangular denominada  $TE_{102}$  (Transversal Eléctrica). Con ella, la componente eléctrica de la radiación electromagnética ( $E$ ), oscila siempre perpendicularmente al eje  $z$  de la cavidad. El subíndice 102 indica el número de longitudes de onda comprendidos a lo largo de los tres ejes de coordenadas.

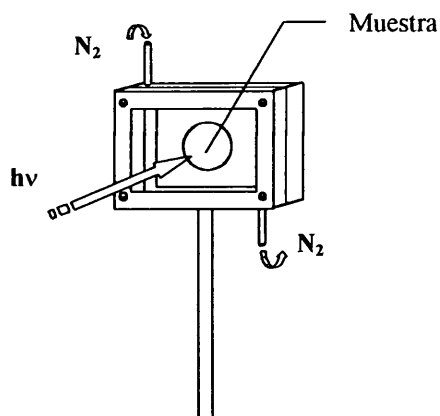
Para el seguimiento de los procesos de postpolimerización a un tiempo dado de irradiación se interrumpe la iluminación y se registra la evolución de las distintas especies durante un determinado período de tiempo. Se realizan las simulaciones por ordenador para analizar el decaimiento de los radicales como se describe con detalle en el Capítulo VI.3. de esta Memoria. Al irradiar algunas muestras en atmósfera inerte se obtienen los mismos resultados que cuando se realizan en aire.

## VII.5. INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

Dentro del estudio de la fotopolimerización de matrices poliméricas en presencia de fotoiniciadores de polimerización se ha seguido la desaparición de los dobles enlaces de la matriz por FT-IR.

Los filmes, preparados como se describe en el apartado VII.1. de este Capítulo, están constituidos por el copolímero tribloque SBS y por un fotoiniciador (BP o DMPA) en una proporción del 2% en peso, y tienen un espesor de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

Se someten a irradiación con el sistema Macam-FLEXICURE provisto de un filtro de corte de las longitudes de onda por debajo de 313 nm. Los filmes se irradian en aire y en atmósfera inerte, para comparar los resultados. En el último caso, las muestras se colocan en el portamuestras diseñado, que permite el paso de una corriente de nitrógeno y desplazar el oxígeno presente (Figura 40). A distintos intervalos de tiempo se registra el espectro IR midiéndose los valores de absorbancia de las bandas a estudiar.



**Figura 40.** Portamuestras empleado en las irradiaciones en atmósfera inerte.



El aparato utilizado es un FT-IR Nicolet 525. Las condiciones de registro de los espectros utilizadas son una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 10 barridos. Se analizan las bandas correspondientes a los distintos tipos de doble enlace que presenta la matriz polimérica para estudiar la participación de la matriz en el proceso de fotopolimerización. Las bandas características de doble enlace en el SBS son:

doble enlace <i>trans</i> :	$967\text{ cm}^{-1}$
doble enlace <i>cis</i> :	$700\text{ cm}^{-1}$ (superposición con banda C-H bencílico)
doble enlace vinílico:	$900\text{ cm}^{-1}$

La proporción de cada tipo de doble enlace en el copolímero tribloque SBS de partida es: *trans* (50%), *cis* (40%) y vinilo (10%). Se registra su variación en absorbancia en función del tiempo de irradiación.

#### **VII.6. CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CG-EM).**

Los experimentos de cromatografía de gases-espectrometría de masas se realizaron usando un cromatógrafo de gases HP-5890 acoplado a un detector de masas HP-5971A (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA). Se utilizó una columna capilar de sílice fabricada en el laboratorio (columna SE-54;  $25\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,3\text{ }\mu\text{m}$ ) con una fase estacionaria OV-1 que se mantuvo a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 6 minutos. Luego se programó de  $70^{\circ}$  a  $240^{\circ}\text{C}$  a  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , utilizándose He como gas portador. Las pequeñas diferencias encontradas en los tiempos de retención para un mismo fotoproducto en diferentes experimentos son debidas a cambios en las columnas durante el trabajo experimental.

Las disoluciones de los compuestos modelo irradiadas se inyectan directamente en el sistema de CG-EM, identificándose los productos obtenidos a partir de sus fragmentaciones en masa.

## VII.7. HINCHAMIENTO.

A partir de los filmes obtenidos se cortaron discos de 20 mm de diámetro con un espesor de 0,5 mm que fueron irradiados, en atmósfera inerte, con una lámpara de Xe de 900W. Las muestras se irradiaron en las mismas condiciones de temperatura y de desgasificación utilizando un filtro de corte Pyrex para eliminar las longitudes de onda por debajo de 313 nm. Se diseñó y construyó un portamuestras para conseguir que las irradiaciones se realizaran bajo atmósfera de N<sub>2</sub> (Figura 40).

Previamente son pesados y calibrados y a continuación se sumergen en los disolventes en donde se van a realizar los estudios de difusión y se mantienen a temperatura constante en un baño termostatzado. A distintos tiempos se extrae la pastilla del baño, se elimina el exceso de disolvente en la superficie de la muestra secándolo cuidadosamente con un papel de filtro, se pesa en un recipiente tarado y cerrado y se deposita nuevamente en el baño. Este proceso se repite hasta que se alcanza el equilibrio de hinchamiento. Se considera que se ha conseguido el equilibrio cuando no presentan variaciones significativas de peso.

La medida de los espesores de las membranas se realizó en distintos puntos usando un calibre Digimatic Caliper Mitutoyo con una precisión de 0,001 cm, tomándose un valor promedio.

En el proceso de pesada de las pastillas hinchadas se puede producir un error que se considera despreciable si las muestras se vuelven a depositar en el baño antes de 30 s<sup>149</sup>. Las medidas de peso se realizaron en una balanza analítica digital Sartorius modelo 2442 con una precisión de 0,001 g.

Los resultados de los experimentos de difusión se expresan como moles de disolvente absorbido por 100 g de muestra entrecruzada ( $Q_t$  mol%)

$$Q_t \text{ mol\%} = \frac{\text{peso del disolvente absorbido} / P_m \text{ del disolvente}}{\text{peso de polímero}} \times 100$$

## VII.8. MATERIALES.

### Disolventes.

Los disolventes utilizados han sido: benzoato de etilo (Merck, 99%), cloroformo (SDS, para análisis), cloroformo (Merck, 99%), tolueno (Merck, 99%), benceno (Merck, para análisis), metanol (Normasolv, 99%), ciclohexano (Fluka, para espectroscopía) y se utilizaron todos sin purificación posterior.

### Reactivos.

Benzofenona (BP, Aldrich), que se recrystalizó dos veces en n-hexano.

2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) de Ciba-Geigy (99%) se utilizó directamente, sin tratamiento posterior.

1-hepteno (97%), *cis*-3-hepteno (96%), *trans*-3-hepteno (99%) y cumeno (isopropilbenceno, 98%), todos ellos de Aldrich, se utilizaron sin purificación posterior.

### Monómeros.

Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA, 98%), metacrilato de 2-etilhexilo (EHMA, 98%), metacrilato de butilo (BMA, 99%), metacrilato de laurilo (metacrilato de laurilo, LMA, 96%), 1,6-hexanodiol dimetacrilato (HDDMA, 98%), acrilato de butilo (BA, 99+%), acrilato de laurilo (acrilato de dodecilo, LA, tech., C<sub>12</sub> + C<sub>14</sub> al 50%), 1,6-hexanodiol acrilato (HDDA, tech., 90%), todos ellos de la casa Aldrich, se utilizaron sin purificación posterior.

### Polímeros.

Poliestireno de BASF,  $\bar{M}_n = 2,2 \cdot 10^5$ ,  $\bar{M}_w = 3,1 \cdot 10^5$ , se purificó por precipitación en metanol a partir de una disolución de benceno. Polibutadieno (PB) de Shell con un 96,5% de 1,4-*cis* y el polibutadieno BR-INTENE 50, con un 34% de *cis*-1,4-, 50% de *trans*-1,4- y un 16% de 1,2-vinilo, de la casa Enichem Ibérica. Ambos fueron purificados por precipitación en metanol a partir de una disolución en cloroformo.

El copolímero de bloque estireno-butadieno-estireno (SBS), con nombre comercial C-501, de Repsol S.A.,  $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^5$ ,  $\bar{M}_w = 1,1 \cdot 10^5$ , que contiene un 31% de poliestireno (100% bloque) y un 69% de polibutadieno, siendo el 40% de la fracción de polibutadieno *cis*-1,4-, el 50% de *trans*-1,4- y el 10% del isómero 1,2 vinilo. Se purificó por precipitación en metanol de una disolución de cloroformo.

## **CAPÍTULO VIII**

## **CONCLUSIONES**

## VIII. CONCLUSIONES.

Como conclusión general se puede decir que en este trabajo se ha analizado y elucidado el mecanismo y la cinética de la polimerización fotoiniciada de monómeros (met)acrílicos en matrices poliméricas, tanto en la etapa de irradiación como en la de post-irradiación.

Las conclusiones detalladas por sistemas se resumen a continuación:

### *Irradiaciones de los sistemas modelo*

- 1) En los sistemas BP/heptenos la fotorreacción transcurre por reducción directa del triplete de la benzofenona con captura de un átomo de hidrógeno en posición  $\alpha$  del doble enlace de manera muy mayoritaria y, en menor extensión, de otros átomos de hidrógeno de la cadena. El doble enlace permanece inalterado.
- 2) En los sistemas DMPA/heptenos, la fotorreacción transcurre por ataque directo de los radicales primarios generados por el fotoiniciador al doble enlace. Cuando la adición se realiza a un doble enlace terminal (1-hepteno) se llegan a formar oligómeros (dímeros y trímeros).

- 3) Para los sistemas fotoiniciador/cumeno, se produce exclusivamente la captura del átomo de hidrógeno en posición bencílica por parte del triplete de la benzofenona o de los radicales primarios de la DMPA.

#### ***Irradiación de sistemas Matrices-Fotoiniciador.***

- 4) La irradiación de los sistemas SBS/fotoiniciador da lugar a matrices entrecruzadas, entrecruzamiento que tiene lugar mediante el acoplamiento de los radicales generados en la matriz a través de reacciones de captura de hidrógenos alílicos y bencílicos por parte de la BP, o ataque directo al doble enlace en el caso de la DMPA.
- 5) El mecanismo de la reacción con compuestos modelos / fotoiniciador ha resultado ser igual al de matriz de SBS / fotoiniciador, por lo que la modelización de reacciones en estado sólido mediante compuestos sencillos ha producido en este trabajo resultados muy satisfactorios.
- 6) La difusión de disolventes en la matriz de SBS (sistema morfológicamente heterogéneo) entrecruzada es mezcla, probablemente, de un transporte tipo fickiano (secuencias de PB) y otro de tipo no fickiano (secuencias de PS); los valores de  $n$  obtenidos ( $Q_t / Q_{eq} = k t^n$ ), entre 0,55 y 0,8, concuerdan con esta interpretación. El coeficiente de difusión aumenta a medida que lo hace el entrecruzamiento, lo cual parece ser consecuencia del cambio de morfología y, consecuentemente, de mecanismo de transporte debido a la desaparición del carácter difásico con el entrecruzamiento.

#### ***Polimerización fotoiniciada de monómeros en matrices poliméricas***

- 7) La difusión por reacción ("reaction diffusion") es el único mecanismo para la reacción de terminación desde el comienzo de la polimerización fotoiniciada de monómeros metacrílicos ( $\leq 20\%$ ) en las tres matrices poliméricas empleadas (SBS, PS y PB), mecanismo que se mantiene hasta alcanzar altas conversiones de doble enlace, tanto para monómeros monometacrílicos (EHMA) como para dimetacrílicos (EGDMA).

- 8) Se han identificado por RSE los radicales que se forman en la irradiación de los sistemas matriz/fotoiniciador y SBS/fotoiniciador/monómero: los generados en la matriz (alílicos y bencílicos) y los correspondientes a la cadena acrílica en crecimiento (propagación y captura de hidrógeno en posición  $\alpha$  del grupo éster).
- 9) Se ha seguido la evolución temporal de estos radicales tanto durante el período de iluminación como en las reacciones de post-polimerización. De la comparación de los datos obtenidos mediante foto-DSC y foto-ESR se obtienen características diferenciadas de las reacciones entre los distintos sistemas estudiados, descritos con detalle en el Capítulo VI.
- 10) De los estudios de post-polimerización se deduce que la reacción de terminación de las polimerizaciones es diferente cuando se emplea un monómero mono- o difuncional. El mecanismo es fundamentalmente de terminación bimolecular para los monómeros difuncionales, lo que implica que la polimerización tiene lugar en un sistema microheterogéneo; y combinación de mono- y bimolecular para los monómeros monofuncionales, lo que sugiere que la polimerización transcurre en un medio relativamente homogéneo.



## **BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Cohen, A.B.; Walker, P; en "*Imaging Processes and Materials*". Neblette's Eighth Edition. Stunge, J.; Walworth, V.; Shepp, A., Eds.; Van Nostrand-Reinhold, Princeton, N. Y., 1989; pp. 240-262.
2. "*Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*". Allen, N. S., Ed.; Elsevier, Amsterdam, 1989.
3. Woodward, D. W.; Chambers, V. C.; Cohen, A. B.; *Photogr. Sci. Eng.* **1963**, 7, 360.
4. Delzenne, G. A.; en "*Adv. Photochem.*"; Vol. 11, pp. 1-103; Pitts, J. N. Jr.; Hammond, G. S.; Gollimiek, K., Eds.; Wiley-Interscience, New York, 1979.
5. Reiser, A.; Egerton, P. L.; *Photogr. Sci. Eng.* **1979**, 23, 144.
6. Ichimura, K.; Wantanabe, S.; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 613.
7. Sjolinden, S.; *J. Imaging Sci.* **1986**, 30, 151.
8. Tsuda, M.; Oikawa, S.; *Photogr. Sci. Eng.* **1979**, 23, 177.
9. "*Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*". Vol. 4: Formulation; Oldring, P. K. T., Ed.; SITA Technology, London, 1991.
10. Strehmel, B.; Anward, D.; Wetzel, H.; *SPIE J.* **1994**, 2195, 801.
11. Reiser, A.; en "*Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists*". pp. 178-225; Wiley, New York, 1989.
12. Willson, C. G.; Bowden, M. J.; *Chemtech.* **1989**, 102.

13. Shaw, J. M.; en referencia 1, pp. 572-578.
14. Bosch, P.; Serrano, J.; Mateo, J. L.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *103*, 177.
15. Mateo, J. L.; Serrano, J.; Bosch, P.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 1285.
16. Bosch, P.; Serrano, J.; Mateo, J. L.; Calle, P.; Sieiro, C.; *J. Polym. Sci. A: Chem.* **1998**. En prensa.
17. Bosch, P.; Serrano, J.; Mateo, J. L.; Guzmán, J.; Calle, P.; Sieiro, C.; *J. Polym. Sci. A: Chem.* **1998**. En prensa.
18. "Polymer: Theory and Practical Applications". Rabek, J. F., Ed.; John Wiley and Sons, New York, 1987.
19. Fouassier, J. P.; en "Photochemistry and Photophysics". Vol. II, Capítulo 1; Rabek, J. F., Ed.; CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1991.
20. Lissi, E. A.; Encinas, M. V.; en "Photochemistry and Photophysics". Vol. IV, Capítulo 4; Rabek, J. F., Ed.; CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida, 1991.
21. Allen, N. S.; Lam, E.; Howells, E. M.; Green, P. N.; Green, A.; Catalina, F.; Peinado, C.; *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 1345.
22. Dietliker, K. K.; en "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints". Vol. 3; Oldring, P. K. T., Ed.; SITA Technology, London, 1991.
23. "Mechanism of photochemical process and photochemical reactions in polymers". Rabek, J. F., Ed.; John Wiley and Sons, New York, 1987.
24. "Photosensitized Reactions". Koizumi, M.; Kato, S.; Mataga, N.; Matsuura, T.; Usui, Y., Ed.; Kagakudojin Publishing Co., Inc., Kyoto, Japan, 1978.
25. Sandner, M. R.; Osborn, C. L.; *Tetrahedron Lett.* **1974**, *5*, 415.
26. Phan, X. T. P.; *J. Radiat. Curing* **1986**, *13(1)*, 11.
27. Fischer, H.; Baer, R.; Hamy, R.; Verhoolen, I.; Walbiner, M.; *J. Chem. Soc. Perkin II.* **1990**, *2*, 787.
28. Phan, X. T. P.; *J. Radiat. Curing* **1986**, *13(1)*, 18.
29. Kirchmayr, R.; Berner, G.; Rist, G.; *Farbe und Lack* **1980**, *86*, 224.
30. Berger, K. C.; Meyerhoff, G.; en "Polymer Handbook". Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Eds.; John Wiley and Sons, New York, 1989; Propagation and Termination Constants in Free Radical Polymerization.
31. Turro, N. J.; "Modern Molecular Photochemistry". p. 368; The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Menlo Park, CA, 1978.

32. Urabe, H.; Wakasa, K.; Yamaki, M.; *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **1990**, *1*, 163.
33. Zweirs, R. J. M.; Dortant, G. C. M.; *Appl. Opt.* **1985**, *24*, 4483.
34. Eich, M.; Sen, A.; Looser, H.; Bjorklund, G. C.; Swalen, J. D.; Tweig, R.; Yoop, D. Y.; *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 2559.
35. Kloosterboer, J. G.; *Adv. Polym. Sci.* **1988**, *84*, 1.
36. Allen, P.; Simon, G.; Williams, D.; Williams, E.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 809.
37. Kloosterboer, J.; Litjen, G.; Boots, H.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1989**, *24*, 223.
38. Simon, G.; Allen, P.; Bennett, D.; Williams, D.; Williams, E.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 3555.
39. Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R.; *Macromolecules* **1990**, *23*, 1144.
40. Best, M. E.; Kasai, P. H.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 2622.
41. Funke, W.; *Br. Polym. J.* **1989**, *21*, 107.
42. Bastide, J.; Leibler, L.; *Macromolecules* **1988**, *21*, 2649.
43. Bowman, C. N.; Peppas, N. A.; *Macromolecules* **1991**, *24*, 1914.
44. Greiner, R.; Schwarzl, F. R.; *Rheol. Acta* **1984**, *23*, 378.
45. Soh, S. K.; Sundberg, D. C.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 1345.
46. Sack, R.; Schulz, G. V.; Meyerhoff, G.; *Macromolecules* **1988**, *21*, 3345.
47. Anseth, K. S.; Bowman, C. N.; Peppas, N. A.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 139.
48. Anseth, K. S.; Wang, C. M.; Bowman, C. N.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 650.
49. Schulz, G. V.; *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **1956**, *8*, 290.
50. Anseth, K. S.; Bowman, C. N.; Peppas, N. A.; *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 929.
51. Kloosterboer, J. G.; Lijten, G. F.; *Polymer* **1990**, *31*, 95.
52. Matsumoto, A.; Ando, H.; Oiwa, M.; *Eur. Polym. J.* **1989**, *25*, 185.
53. Paczkowski, J.; Neckers, D. C.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 548.
54. Torii, T.; Ushiki, H.; Horie, K.; *Polym. J.* **1993**, *25*, 173.
55. Anseth, K. S.; Rothenberg, M. D.; Bowman, C. N.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 2890.
56. Royal, J. S.; Torkelson, J. M.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 4792.
57. Roe, R.-J.; Curro, J. J.; *Macromolecules* **1983**, *16*, 428.
58. Song, H. H.; Roe, R.-J.; *Macromolecules* **1987**, *20*, 2723.
59. Atherton, N. M.; Melville, H. W.; Whiffen, D. H.; *J. Polym. Sci.* **1959**, *34*, 199.

60. Selli, E.; Oliva, C.; Termignone, G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*(13), 1967.
61. Oliva, C.; Selli, E.; Di Blas, S.; Termignone, G.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2.* **1995**, 2133.
62. Selli, E.; Oliva, C.; Galbiati, M.; Bellobono, I. R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2.* **1992**, 1391.
63. Selli, E.; Oliva, C.; Giussani, A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*(23), 4215.
64. Bellobono, I. R.; Oliva, C.; Morelli, R.; Selli, E.; Ponti, A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*(19), 3273.
65. Kamachi, M.; *Adv. Polym. Sci.* **1982**, *82*, 207.
66. Garrett, R. W.; Hill, D. J. T.; O'Donnell, J. H.; Pomery, P. J.; Winzor, C. L.; *Polym. Bull. (Berlin)* **1989**, *22*, 611.
67. Ballard, M. J.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; Pomery, P. J.; O'Donnell, J. H.; *Macromolecules* **1984**, *17*, 504.
68. Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R.; *Polymer* **1990**, *31*, 154.
69. Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R.; *Polymer* **1990**, *31*, 1726.
70. Tian, Y.; Zhu, S.; Hamielec, A. E.; Fulton, D. B.; Eaton, D. R.; *Polymer* **1992**, *33*, 384.
71. Tollens, F. R.; Lee, L. J.; *Polymer* **1993**, *34*, 29.
72. Kajiwarra, A.; Konishi, Y.; Morishima, Y.; Schnabel, W.; Kuwata, K.; Kamachi, M.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 1656.
73. Pilar, J.; Labsky, J.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 3977.
74. Anseth, K. S.; Anderson, K. J.; Bowman, C. N.; *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 833.
75. Anseth, K. S.; Wang, C. M.; Bowman, C. N.; *Polymer* **1994**, *35*, 3243.
76. Anseth, K. S.; Bowman, C. N.; *J. Polym. Sci., Part B* **1995**, *33*, 769.
77. Timpe, H. J.; Strehmel, B.; Schiller, K.; Stevens, S.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 749.
78. Timpe, H. J.; Strehmel, B.; *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, *178*, 131.
79. Nakamura, Y.; Yamaguchi, M.; Kitoyama, A.; Iko, K.; Okubo, M.; Matsumoto, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *39*, 1045.
80. Tsunoda, S.; Suzuki, Y.; in *Advances in Interpenetrating Polymer Networks*. Klempner, D.; Fritsch, K. C., Eds.; Technomic, Lancaster: PA, 1990; Vol. 2, 177.
81. Krongauz, K. K.; Yohannan, R. M.; *Polymer* **1990**, *31*, 1130.

82. Fitzgerald, S.; Landry, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *40*, 1727.
83. Moussa, K.; Decker, C.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1993**, *31*, 2203.
84. Moussa, K.; Decker, C.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1993**, *31*, 2633.
85. Mateo, J. L.; Manzarbeitia, J. A.; Sastre, R.; *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1987**, *40*, 169.
86. Giering, L.; Berger, M.; Steel, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *96*(4), 953.
87. Winnik, M. A.; Trueman, R. E.; Jackowski, G.; Saunders, D. S.; Whittington, S. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*(15), 4843.
88. Peppas, N. A.; Korsmeyer, R. W.; en "*Hydrogels in Medicine and Pharmacy*". Vol. III. Peppas, N. A., Ed.; CRC Press, Boca Raton, FL, 1987.
89. Sourirajan, S.; "*Reverse Osmosis*". Academic Press, New York, 1970.
90. Coll, H.; Searles, C. G.; *Polymer* **1988**, *29*, 1266.
91. Halligudi, S. B.; Taqui Khan, M. M.; Desai, N. U.; Rangarajan, R.; Rao, A. V.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1992**, *55*, 313.
92. Mears, P. *Membrane Separation Processes*. Elsevier Scientific: Amsterdam; 1976.
93. Seymour, R. B.; "*Engineering Polymer Source Book*". Mc. Graw Hill, New York, 1990.
94. "*Principles of Polymer Chemistry*". Flory, P. J., Ed.; Cornell University Press; Ithaca, New York, 1953.
95. Buckley, D. J.; Berger, M.; Poller, D.; *J. Polym. Sci.* **1962**, *56*, 165.
96. Rogers, C. E.; Bemaneik, J. R.; Kapur, S.; en "*Structures and Properties of Polymer Films*". p. 297; Lenz, R. W.; Stein, R. S., Eds.; Plenum, New York, 1973.
97. Crank, J.; "*Mathematics of Diffusion*". 2nd Edn. Oxford University, London, 1975.
98. Crank, J.; Park, G. S.; "*Diffusion in Polymers*". Academic Press, London, 1968.
99. Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B.; *Polymer* **1978**, *19*, 489.
100. Smith, M. J.; Peppas, N. A.; *Polymer* **1985**, *26*, 569.
101. Odani, H.; Uchikura, M.; Taira, K.; Kurata, M.; *J. Macromol. Sci. Phys.* **1980**, *B17*(2), 337.
102. Yi-Yan, J.; Fielder, R. M.; Koros, W. J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 1755.
103. Errede, L. A.; *Macromolecules* **1986**, *19*, 654.
104. Rennar, N.; Opperman, W.; *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 527.
105. Schneider, N. S.; Illinger, J. L.; Cleaves, M. A.; *Polym. Eng. Sci.* **1986**, *26*, 22.
106. Aithal, U. S.; Aminabhavi, T. M.; Cassidy, P. E.; *Polym. Preprints* **1989**, *30*(1), 17.

107. Harogopad, S. B.; Aminabhavi, T. M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 1687.
108. Chiang, K. T.; Setton, M. V.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 1927.
109. Poh, B. T.; Adachi, K.; Kotaka, T.; *Macromolecules* **1987**, *20*, 2563.
110. Mandema, W.; Zeldenrust, H.; *Polymer* **1977**, *18*, 835.
111. Khinnavar, R. S.; Aminabhavi, T. M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 2321.
112. Saleem, M.; Asfour, A. A.; Dekee, D.; Harrei, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *37*, 617.
113. Aithal, U. S.; Aminabhavi, T. M.; Cassidy, P. E.; *J. Membr. Sci.* **1990**, *50*, 225.
114. Aithal, U. S.; Aminabhavi, T. M.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 82.
115. Marom, G.; en "*Polymer Permeability*". J. Comyn. Ed., Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1985.
116. Alfrey, T.; Gurnee, E. F.; Lloyd, W. G.; *J. Polym. Sci. Part C.* **1966**, *12*, 249.
117. Wang, T. T.; Kwei, T. K.; *Macromolecules* **1973**, *6*, 919.
118. Michaels, A. S.; Vieth, W. R.; Barrie, J. A. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34(1)*, 13.
119. Vieth, W. R.; Sladek, K. H.; *J. Colloid. Sci.* **1965**, *20*, 1014.
120. Tshudy, J. A.; von Frankenberg, C.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 2027.
121. Carter, H. G.; Kibler, K. G.; *J. Composite Mater.* **1978**, *12*, 118.
122. Li, S.; Vert, M.; *Polymer International* **1994**, *33*, 37.
123. Li, S.; Garreau, H.; Vert, M.; *J. Mater. Sci., Mater. Med.* **1990**, *1*, 123.
124. Harogopad, S. B.; Aminabhavi, T. M.; *Macromolecules* **1991**, *24*, 2595.
125. Aminabhavi, T. M.; Khinnavar, R. S.; *Polymer* **1993**, *34*, 1006.
126. Hung, G. W. C.; *Microchem. J.* **1974**, *19*, 130.
127. Aminabhavi, T. M.; Harogopad, S. B.; *J. Chem. Educ.* **1994**, *68*, 343.
128. Flory, P. J.; Rehner, J. Jr.; *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521.
129. Hayes, R. A.; *Rubber Chem. Technol.* **1986**, *59*, 138.
130. Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24*, 1027.
131. Mita, I.; Horie, K.; *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. Phys.* **1987**, *C27*, 91.
132. Odian, G.; "*Principles of Polymerization*". Mc. Graw-Hill, New York, 1982.
133. Bass, J.; Dugdale, J. S.; Foiles, C. L.; Myers, A.; en "*Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*"; p. 222; Hellwege, K. H.; Madelung, O., Eds.; Springer-Verlag, New York, 1985.
134. Zavoisky, E. K.; *J. Phys. USSR* **1945**, *9*, 211.

135. Kashiwabara, H.; Shimada, S.; Hori, Y.; Sakaguchi, M.; *Adv. Polym. Sci.* **1982**, *82*, 141.
136. Shimada, S.; *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1045.
137. Ranby, B.; Rabek, J. F.; “*ESR Spectroscopy in Polymer Research*”. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
138. Schneider, E. E.; Day, M. J.; Stein, G.; *Nature* **1951**, *168*, 645.
139. Chang, H-R.; Lau, W.; Parker, H-Y.; Westmoreland, D. G.; *Macromol. Symp.* **1996**, *111*, 253.
140. Breslow, R.; Winnik, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3083.
141. Kamachi, M.; Kuwae, Y.; Nozakura, S.; *Polym. J.* **1981**, *13(10)*, 919.
142. Kloosterboer, J. G.; Litjen, G. F. C. M.; Greidanus, F. J. A. M.; *Polym. Commun.* **1986**, *27*, 268.
143. Dusek, K.; Galina, H.; Mikes, J.; *Polym. Bull.* **1980**, *3*, 19.
144. Chiu, Y. Y.; Lee, L. J.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 257.
145. Heller, H. G.; Langan, J. R.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans II* **1981**, 341.
146. Boule, P.; Pilichowsky, J. F.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *71*, 51.
147. Sastre, R.; Conde, M.; Mateo, J. L.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1988**, *44*, 111.
148. Mateo, J. L.; Bosch, P.; Lozano, A. E.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 7794.
149. George, S. C.; Thomas, S.; Ninan, K. N. *Polymer* **1996**, *37(26)*, 5839.